

S  
jan 2000 4375  
5-3-16  
1330  
411

N° d'ordre :

## THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

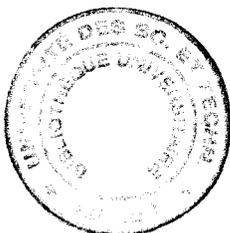
**Philippe FAYE**

Ingénieur E.N.S.C.Mu

## **MODÉLISATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT**

soutenue le 10 juillet 1997 devant la commission d'examen :

J.P. BONNELLE	Président
M. BÉNARD	Rapporteur
P.C.H. MITCHELL	Rapporteur
H. TOULHOAT	Examineur
S. CLÉMENDOT	Examineur
E. PAYEN	Examineur
D. BOUGEARD	Examineur



## REMERCIEMENTS

-oOo-

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille (LASIR, UPR 2631L), unité propre du CNRS dirigée par Monsieur **D. Bougeard** et s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène (LCHH, URA 402) associé au CNRS et dirigé par Monsieur **G. Hecquet**. J'adresse mes remerciements aux directeurs de ces laboratoires et je tiens à remercier Monsieur **J. Corset**, directeur du LASIR, et Monsieur **J.P. Bonnelle**, directeur du LCHH, qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire pour mes débuts en thèse.

Ce travail a été codirigé par Monsieur **D. Bougeard**, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur **E. Payen**, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je leur exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'ils m'ont accordée pendant le déroulement de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de leur disponibilité.

Je remercie Monsieur **J.P. Bonnelle**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie Monsieur **M. Bénard**, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg, et Monsieur **P.C.H. Mitchell**, professeur à l'Université de Reading (UK), pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je suis honoré de la présence de Monsieur **H. Toulhoat**, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole (IFP) et de Monsieur **S. Clémendot**, Ingénieur de Recherche du groupe TOTAL. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont portée à l'examen de ce mémoire.

Je remercie la **Région Nord-Pas de Calais** et le **C.N.R.S.** pour leur soutien financier sous forme d'une allocation de recherche qui m'a permis en qualité de Boursier Docteur Ingénieur de réaliser ces travaux.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des personnels des laboratoires de Spectrochimie et de Catalyse pour leur aide et leur bonne humeur. Qu'ils soient assurés que l'expérience vécue aux laboratoires restera longtemps gravée dans ma mémoire.

Enfin, j'adresse ma profonde reconnaissance à **Delphine** pour la rigueur qu'elle a accordée à la lecture de ce manuscrit et le soutien moral qu'elle n'a cessé de manifester. Je lui dédie ce travail ainsi qu'à tous mes proches.

# *SOMMAIRE*

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>I<sup>ère</sup> PARTIE</b> <i><b>QUELQUES RÉACTIONS D'HYDROTRAITEMENT, LA NATURE ET LES STRUCTURES DES CATALYSEURS</b></i>	
<b>I) HISTORIQUE</b>	4
<b>II) LES RÉACTIONS D'HYDROTRAITEMENT ET LEURS CATALYSEURS</b>	5
<b>II-1) Aspect industriel</b>	5
<b>II-2) Hydrodésulfuration (HDS) et hydrodésazotation (HDN)</b>	6
II-2a) Réactions d'HDS de quelques composés hétéroaromatiques	7
II-2b) Réactions d'HDN de quelques composés hétéroaromatiques	11
<b>II-3) Les catalyseurs d'hydrotraitement</b>	12
II-3a) Le sulfure de molybdène	13
II-3b) MoS <sub>2</sub> supporté par l'alumine- $\gamma$	14
II-3c) Les catalyseurs supportés et promus	17
<b>III) STRUCTURES DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS</b>	19
<b>III-1) La phase active MoS<sub>2</sub></b>	19
III-1a) Structure en feuillet	19
III-1b) Plans de bord d'un feuillet	21
III-1c) Taille et modèle de cristallites de MoS <sub>2</sub>	23
<b>III-2) Les supports oxydes</b>	24
III-2a) L'alumine- $\gamma$	24
III-2b) La silice	26
<b>IV) BIBLIOGRAPHIE</b>	28
<b>II<sup>ème</sup> PARTIE</b> <i><b>LES TECHNIQUES DE CALCUL</b></i>	
<b>I) LA MODÉLISATION MOLÉCULAIRE</b>	34
<b>II) LA MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE</b>	37
<b>II-1) Méthode générale de calcul</b>	37
II-1a) Historique	37
II-1b) Description de la méthode	38
II-1c) Fonction potentiel et champ de force	40

II-2) Modélisation des catalyseurs d'hydrotraitement	43
II-2a) Les différentes approches théoriques	43
II-2b) Modélisation de MoS <sub>2</sub> massif par mécanique moléculaire	45
II-3) Modélisation de l'alumine- $\gamma$	48
II-3a) Les différentes approches théoriques	48
II-3b) Modélisation de l'alumine- $\gamma$ par mécanique moléculaire	49
II-4) Les paramètres des principaux calculs de mécanique moléculaire	50
II-5) Le logiciel et les algorithmes utilisés en mécanique moléculaire	52
II-5a) Équilibration des charges	52
II-5b) Interaction à longue distance	53
II-5c) Algorithme de minimisation	55
III) LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	57
III-1) Historique	57
III-2) Description de la méthode	58
III-3) Le logiciel utilisant la fonctionnelle de la densité	62
III-3a) Les bases d'orbitales atomiques disponibles et utilisées	64
III-3b) Optimisation de la géométrie	65
IV) BIBLIOGRAPHIE	67
III <sup>ème</sup> PARTIE <i>MODÉLISATION DES INTERACTIONS NON-LIANTES ENTRE DES CRISTALLITES DE MoS<sub>2</sub> ET DIFFÉRENTES SURFACES D'ALUMINE-<math>\gamma</math> OU DE SILICE PAR MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE</i>	
I) INTRODUCTION	72
II) MODÉLISATION DE LA PHASE ACTIVE MoS <sub>2</sub>	73
II-1) Validation du champ de force	73
II-1a) Modélisation d'un cristal de MoS <sub>2</sub> de structure hexagonale	73
II-1b) Modélisation d'un feuillet de MoS <sub>2</sub>	74
II-2) Empilement des plaquettes	76
III) CRISTALLITES DE MoS <sub>2</sub> SUPPORTÉES PAR L'ALUMINE- $\gamma$	79
III-1) L'alumine- $\gamma$ et les modèles retenus	79
III-2) Face (1 $\bar{1}$ 0 0) d'une plaquette de MoS <sub>2</sub> sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$	81
III-2a) Définition des paramètres géométriques des modèles	81
III-2b) Influence des paramètres X, Y et Z	83
III-2c) Inclinaison du feuillet	85

III-3) Face (1 $\bar{1}$ 0 0) des cristallites de MoS <sub>2</sub> sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$	88
III-3a) Empilement de deux feuillets supportés de MoS <sub>2</sub>	88
III-3b) Empilement de trois plaquettes supportées de MoS <sub>2</sub>	91
III-4) Influence du plan de surface de l'alumine et de l'arête des feuillets de MoS <sub>2</sub>	93
IV) CRISTALLITES DE MoS <sub>2</sub> SUPPORTÉES PAR LA SILICE	95
IV-1) Cristallites de MoS <sub>2</sub> en interaction avec différentes surfaces du quartz- $\beta$	95
IV-1a) Monofeuillet de MoS <sub>2</sub> supporté par le quartz- $\beta$	96
IV-1b) Empilements de deux et trois feuillets supportés par le quartz- $\beta$	100
IV-2) Cristallites de MoS <sub>2</sub> supportées par la cristobalite- $\beta$	104
IV-3) Comparaison des supports de silice ou d'alumine- $\gamma$	105
V) CONCLUSION	107
VI) BIBLIOGRAPHIE	109

#### IV<sup>ème</sup> PARTIE *ÉTUDE QUANTIQUE D'UNE CRISTALLITE DE MoS<sub>2</sub> ET MODÉLISATION DES LIAISONS COVALENTES AVEC LE SUPPORT*

I) INTRODUCTION	111
II) ÉTUDE PAR MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE DES LIAISONS ENTRE UN FEUILLET DE MoS <sub>2</sub> ET LE SUPPORT	113
II-1) Rôle des étapes de préparation du catalyseur	113
II-2) Propositions de modèles	114
II-2a) Feuillelet de MoS <sub>2</sub> lié au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ par son arête (1 $\bar{1}$ 0 0)	116
II-2b) Feuillelet de MoS <sub>2</sub> lié au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ par son arête (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	117
II-3) Les calculs de mécanique moléculaire	118
III) MODÉLISATION D'UNE CRISTALLITE DE MoS <sub>2</sub> AU MOYEN DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	122
III-1) Les différentes approches réalisées au moyen de la DFT	122
III-1a) Structure et réactivité de H <sub>6</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>9</sub>	122
III-1b) Structure et réactivité de [Mo <sub>3</sub> S(S <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>4+</sup>	124
III-2) Différents essais de modèles	125
III-2a) L'approche théorique	125
III-2b) Les différents fragments de MoS <sub>2</sub> dits saturés ou insaturés	126
III-2c) Les résultats des calculs utilisant la DFT	129

III-3) Le modèle $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$ adapté pour les calculs utilisant la DFT	132
<b>IV) MODÉLISATION DES LIAISONS AVEC LE SUPPORT AU MOYEN DE LA DFT</b>	136
IV-1) Modélisation des espèces isoélectroniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$	136
IV-2) Modèle pour la représentation des liaisons Mo-O-Al au moyen de la DFT	139
IV-2a) Optimisation de la longueur de liaison Mo-O	141
IV-2b) Orientation du feuillet de $\text{MoS}_2$ sur le support	144
IV-2c) Influence du support sur la répartition électronique	147
<b>V) CONCLUSION</b>	151
<b>VI) BIBLIOGRAPHIE</b>	154

## V<sup>ème</sup> PARTIE *ÉTUDE QUANTIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DU MODÈLE $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$*

<b>I) INTRODUCTION</b>	156
<b>II) LES SITES ACTIFS DES PLAQUETTES DE <math>\text{MoS}_2</math></b>	158
II-1) La réactivité des sites de bord	158
II-2) Les différents modèles $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ étudiés à l'aide de la DFT	161
II-2a) Présentation des modèles	161
II-2b) Influence des lacunes sur l'énergie du système	163
II-2c) Relaxation de la structure géométrique des modèles	164
II-2d) Lacune et répartition électronique	167
II-3) Le modèle $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ étudié au moyen de la DFT	170
II-3a) Influence des lacunes sur l'énergie du système	170
II-3b) Relaxation de la géométrie du modèle $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$	172
II-3c) Lacune et répartition électronique	174
<b>III) INTERACTION D'UNE MOLÉCULE AVEC UN SITE ACTIF EN HDS</b>	176
III-1) Les interactions entre $\text{MoS}_2$ et le thiophène	176
III-1a) La structure du thiophène	178
III-1b) Interaction entre $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et l'atome de soufre du thiophène	179
III-1c) Interaction entre $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et le nuage électronique du noyau aromatique	183
III-1d) Les différentes approches du thiophène et les échanges électroniques	185
III-1e) Adsorption du thiophène	188
III-2) Les interactions entre $\text{MoS}_2$ et la molécule de dihydrogène	188
III-2a) La molécule isolée de dihydrogène	189
III-2b) Molécule de dihydrogène perpendiculaire à l'arête du feuillet	190
III-2c) Molécule de dihydrogène parallèle à l'arête du feuillet	194
III-2d) Les différentes approches de $\text{H}_2$ et les échanges électroniques	195

<b>IV) RÔLE DU PROMOTEUR Co SUR L'ACTIVITÉ DE MoS<sub>2</sub></b>	<b>198</b>
<b>IV-1) Les différentes substitution en atome de molybdène</b>	<b>199</b>
<b>IV-2) Influence de la position de l'atome substitué sur l'énergie du système</b>	<b>200</b>
<b>IV-3) Relaxation de la structure des modèles</b>	<b>202</b>
<b>IV-4) Substitution de Mo par Co et répartition électronique</b>	<b>204</b>
<b>V) CONCLUSION</b>	<b>208</b>
<b>VI) BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>210</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>215</b>

# *INTRODUCTION*

Durant une longue période, l'industrie pétrolière ne ressentait pas le besoin fondamental de comprendre les processus catalytiques mis en jeu dans les étapes du raffinage. Les catalyseurs étaient peu onéreux et la quantité compensait la qualité. Depuis l'usage intensif du pétrole comme source d'énergie, une prise de conscience s'est faite ressentir ; les procédés catalytiques sont alors devenus plus complexes et diversifiés : craquage, reformage, hydrotraitement et hydrocraquage. Cinq grands types de réactions sont regroupés sous le terme d'hydrotraitement : l'hydrogénation des composés aromatiques (HYD), mais aussi l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN), l'hydrodésoxygénation (HDO) et l'hydrodémétallation (HDM). Ces réactions d'hydrotraitement consistent en l'hydrogénolyse respective des liaisons C-C, C-S, C-N, C-O et C-Métal sous des conditions de pression et température variables.

Les procédés catalytiques d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation qui nous intéressent plus particulièrement consistent à transformer les composés soufrés et azotés contenus dans les matières premières pétrolières en hydrocarbures, sulfure d'hydrogène et ammoniac. Aujourd'hui, une capacité d'hydrotraitement avoisinant les trente millions de barils par jour est opérationnelle dans les différentes unités de production à travers le monde. Ces procédés d'hydrotraitement permettent une amélioration de la qualité des produits issus des raffineries pétrolières répondant ainsi aux spécifications de commercialisation. Cet aspect devient crucial dans le contexte socio-économique et politique actuel par la minimisation des rejets en effluents atmosphériques (de type  $\text{SO}_x$  ou  $\text{NO}_x$ ) émanant de la combustion des carburants pétroliers divers. Les normes antipollution de plus en plus sévères nécessitent de perfectionner les procédés catalytiques d'hydrotraitement soit en utilisant des catalyseurs plus performants soit en concevant de nouvelles unités de production pour accroître la conversion. Par ailleurs, la purification préliminaire des matières premières pétrolières comme la purification des résidus de distillation sont indispensables pour leurs transformations en

hydrocarbures. Les catalyseurs métalliques ou acides, utilisés dans les différentes étapes du reformage ou du craquage catalytique, sont très sensibles aux poisons tels que le soufre ou l'azote. Cette purification est d'autant plus importante que les nouvelles techniques de forage permettent l'extraction de bruts pétroliers plus denses et en l'occurrence plus riches en composés soufrés et azotés.

Les pétroles bruts ont une teneur variant de 0.2 à 4% en composés soufrés constitués d'une pléthore d'organosulfures et les molécules soufrées comportant plusieurs cycles aromatiques telles que le dibenzothiophène sont plus particulièrement difficiles à désulfurer par les catalyseurs classiques. A compter de 1997, les normes européennes ont fixé ces teneurs à 0.2% pour le fioul domestique et 0.05% pour le gazole. Par conséquent, l'intérêt économique couplé à une législation plus sévère des normes antipollution nécessite de nombreux efforts de recherche tant expérimentale que fondamentale dans le domaine de l'hydrotraitement. Les catalyseurs classiques en HDS et HDN sont à base de sulfure de molybdène déposé sur un support de grande aire spécifique tel que l'alumine- $\gamma$  ou la silice et leurs performances sont améliorées par l'ajout de promoteurs (Co ou Ni). Si leurs propriétés catalytiques sont amplement reconnues en hydrodésulfuration des charges pétrolières les plus variées, leurs structures microscopiques demeurent la source de nombreux débats. Les différentes méthodes d'analyse de surface n'ont pas permis de caractériser précisément l'interface entre la phase active et le support, ni d'établir l'influence de ce dernier sur l'activité du catalyseur. Cette activité en hydrodésulfuration est corrélée expérimentalement à différents sites actifs de la phase  $\text{MoS}_2$  mais le rôle du promoteur et sa localisation au sein du catalyseur demeurent bien imprécis.

La modélisation moléculaire, branche de la chimie présentant un intérêt croissant dans l'explication des processus réactionnels, consiste à représenter une molécule ou tout autre assemblage d'atomes et d'en déduire les propriétés. Elle est devenue une discipline essentielle à

la résolution des problèmes chimiques par des méthodes théoriques. Un modèle est construit et les propriétés issues des différentes approches théoriques sont confrontées aux résultats expérimentaux. C'est pourquoi, cette étude de modélisation moléculaire utilisant différentes méthodes théoriques en fonction de la taille des systèmes envisagés et des capacités de calcul disponibles tentera d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées lors de l'interprétation des résultats obtenus au moyen des diverses techniques expérimentales. La nature des interactions entre les cristallites de MoS<sub>2</sub> et le support, la détermination des sites potentiellement actifs en hydrodésulfuration, les modes d'adsorption ou de dissociation des molécules modèles et l'influence du promoteur sur la structure de la phase active sont plus particulièrement abordés par des méthodes empirique et quantique

Dans le présent travail, les interactions entre les cristallites de MoS<sub>2</sub> et le support de type oxyde ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>) sont modélisées par des calculs de mécanique moléculaire. Cette technique permet de représenter des systèmes comportant plusieurs centaines d'atomes et donc des cristallites de MoS<sub>2</sub>, dont la taille est comparable à celle des entités observées en microscopie électronique, pour un catalyseur d'hydrodésulfuration. L'existence de liaison covalente entre la phase active et le support n'ayant jamais été clairement établie, de plus petites cristallites de MoS<sub>2</sub> liées au support sont ensuite modélisées par une méthode quantique. Le recours à la méthode de la fonctionnelle de la densité nous permet alors de modéliser des cristallites de taille plus réduite mais néanmoins représentatives de la phase active. Cette même théorie nous permet ensuite d'observer l'effet de la création d'une lacune en bordure d'une cristallite de MoS<sub>2</sub> et d'analyser les modes d'adsorption ou de dissociation de molécules telles que le thiophène ou le dihydrogène. Enfin, l'insertion d'un élément promoteur tel que le cobalt dans la structure de la phase active est envisagée.

*I<sup>ère</sup> PARTIE*

*QUELQUES RÉACTIONS D'HYDROTRAITEMENT,  
LA NATURE ET LES STRUCTURES DES CATALYSEURS*

## D) HISTORIQUE

Bien que l'origine des catalyseurs d'hydrotraitement remonte aux années 1920 lorsque des chercheurs allemands ont développé des catalyseurs utilisés dans les étapes de liquéfaction de la houille, les études portant sur la compréhension de leur mode d'action n'ont été développées qu'à partir des années 1970. A compter de cette période, il a été établi que les phases actives de ces catalyseurs d'hydrotraitement étaient les petites particules de sulfure de molybdène ou sulfure de tungstène déposées à la surface de l'alumine- $\gamma$ . A partir des années 1980 des investigations quant à l'effet du promoteur et à sa localisation se sont développées afin de comprendre son rôle dans l'accroissement de l'activité en hydrodésulfuration. La dernière décennie a vu nettement progresser la connaissance du système catalytique tant du point de vue structural que de la réactivité. Une littérature abondante est apparue ces dix dernières années fournissant une image plus précise mais néanmoins ambiguë de la structure des catalyseurs d'hydrotraitement. De nombreuses informations issues d'analyses physico-chimiques variées, des progrès considérables de la chimie des organométalliques et du soutien de la modélisation moléculaire ont permis de suggérer des mécanismes d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésazotation (HDN) plus détaillés.

Afin de situer cette étude dans le contexte industriel, une brève remarque précède la description sommaire des mécanismes simplifiés des réactions d'hydrotraitement (HDS et HDN) pour les principaux composés soufrés et azotés rencontrés dans les coupes pétrolières. Le choix du sulfure de molybdène parmi les phases actives en hydrotraitement est ensuite présenté avant d'exposer succinctement l'influence du support et des promoteurs sur les performances du catalyseur. Enfin, les données cristallographiques de la phase active et des divers supports oxydes envisagés sont détaillées dans le souci d'établir un modèle pour chacune des méthodes théoriques utilisées dans ce travail de modélisation.

## II) LES RÉACTIONS D'HYDROTRAITEMENT ET LEURS CATALYSEURS

L'hydrotraitement consiste en l'hydrogénation sous pression modérée et en présence de catalyseur à base de molybdène des charges pétrolières de nature complexe et variée. Le but de ce traitement est d'éliminer une fraction importante des impuretés contenues dans les bruts pétroliers (hétéroatomes, métaux...) et d'augmenter le rapport hydrogène sur carbone des hydrocarbures produits. Cette étape permet en l'occurrence de désulfurer les composés soufrés contenus dans les bruts pétroliers (thiophène, thio-éthers, mercaptans, sulfures organiques) ; simultanément les composés azotés sont éliminés et les dioléfines susceptibles de produire des gommes sont transformées. Les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésazotation (HDN) présentées dans cette étude constituent un échantillon non exhaustif des réactions d'hydrotraitement réalisées dans des conditions de température et de pression variables.

### II-1) Aspect industriel

La transformation en produits commerciaux d'une grande proportion des bruts pétroliers repose sur le craquage et l'hydrotraitement. Près du tiers, en volume, des matières premières pétrolières est traité industriellement par des processus d'hydrotraitement, conférant un rôle prépondérant aux catalyseurs à base de sulfures. Leur production annuelle atteint désormais, de par le monde, quelques cinquante mille tonnes principalement destinées à l'industrie du raffinage [1] et cette production est même appelée à croître.

Les catalyseurs connus actuellement sont adaptés aux unités classiques d'hydrotraitement des bruts pétroliers pauvres en soufre [2]. Toutefois, pour répondre à la demande, la tendance actuelle s'oriente vers la valorisation de bruts lourds chargés en impuretés. Perfectionner les procédés catalytiques de désulfuration devient donc un défi économique important. Deux méthodes s'offrent au marché : utiliser les unités présentes avec

des catalyseurs de plus haute performance ou utiliser des pressions plus élevées dans de nouvelles installations pour accroître la conversion. Sachant que le catalyseur représente moins de 5% de l'investissement global d'une unité de production, son attrait devient alors purement financier. Cet intérêt économique couplé à une législation plus sévère des normes de production d'hydrocarbures explique les efforts en recherche et développement déployés à travers le monde tant au niveau académique que de la part des organismes privés.

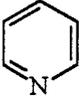
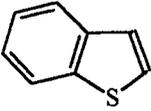
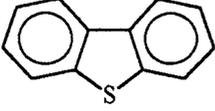
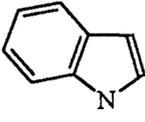
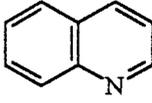
En règle générale, ces catalyseurs d'hydrotraitement supportés ont un rapport massique de l'ordre de 20% en phase active. Ils sont commercialisés sous forme d'oxydes supportés puis sont sulfurés dans le réacteur ou par un procédé hors site. La quarantaine de tonnes de catalyseurs engagée par réacteur a une durée de vie variable en fonction des utilisations avec une fourchette de six mois à quatre ans et diverses causes sont à l'origine du vieillissement prématuré des catalyseurs d'hydrotraitement : l'empoisonnement des sites actifs, la modification de la dispersion de la phase active (frittage), la diminution de la porosité par dépôts de sulfures de métaux contenus dans les charges, la ségrégation de phases... Les études systématiques de ces effets dans les conditions réelles de fonctionnement existent et sont réalisées au niveau des installations pilotes.

## **II-2) Hydrodésulfuration (HDS) et hydrodésazotation (HDN)**

Sans vouloir dresser une liste exhaustive des composés soufrés et azotés contenus dans les fractions pétrolières, les principaux types de molécules organosulfurées et organoazotées [3-5] sont répertoriés dans le tableau 1. Parmi les composés soufrés, les alkyles et aryles thiols (R-SH), sulfures (R-S-R') et disulfures (R-S-S-R') sont les plus faciles à désulfurer par hydrodésulfuration (réaction 1) [6]. De même les amines sont facilement décomposées en ammoniac et hydrocarbures par un traitement d'hydrodésazotation (réaction 2).



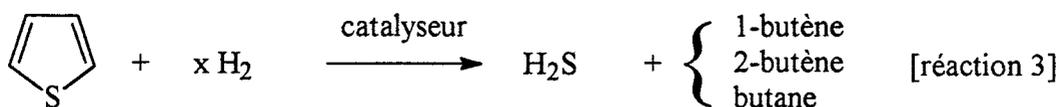
Ces thiols, thio-éthers ou amines alkylées ne présentent pas un grand intérêt dans l'étude des réactions HDS ou HDN, compte tenu de leur grande réactivité.

R-SH	Thiols		R-NH <sub>2</sub>	Amines	
R-S-R'	Sulfures	Thiophène	R-NH-R'		Pyridine
R-S-S-R'	Disulfures		R'-NR-R''		
					
Benzothiophène		Dibenzothiophène	Indole		Quinololine

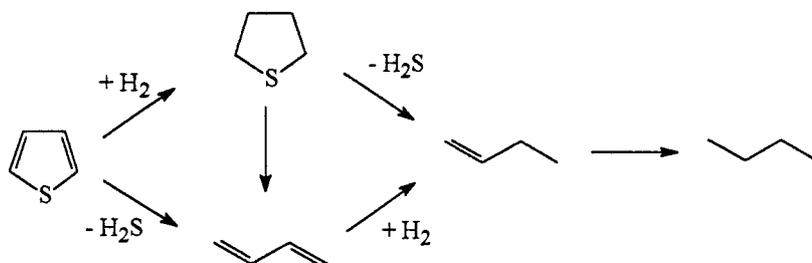
**Tableau 1** : Principaux composés soufrés et azotés des pétroles.

### II-2a) Réactions d'HDS de quelques composés hétéroaromatiques

A l'heure actuelle, l'hydrodésulfuration des molécules de type thiophène ou dibenzothiophène stabilisées par leur caractère aromatique présente un plus grand intérêt. Leur désulfuration est plus complexe et nécessite pour des taux de conversion importants des conditions de température et de pression plus sévères. Le thiophène est alors converti en sulfure d'hydrogène et hydrocarbures en C<sub>4</sub> (réaction 3).

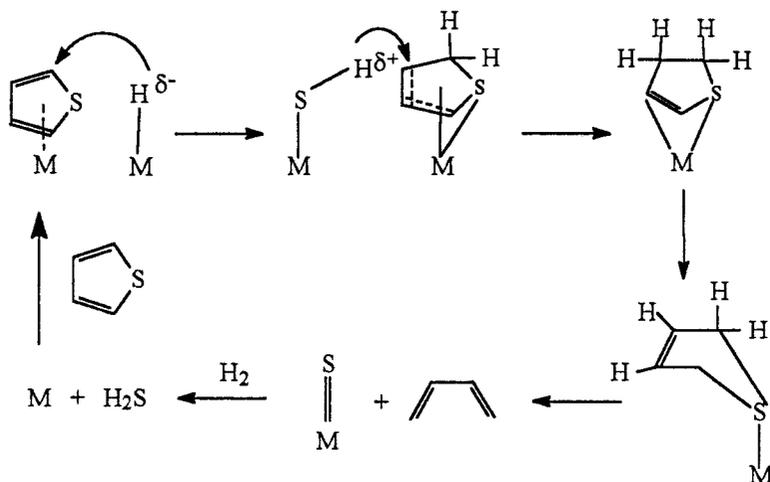


Deux voies parallèles d'hydrodésulfuration ont été initialement proposées [3, 7] selon le schéma réactionnel présenté en figure 1.



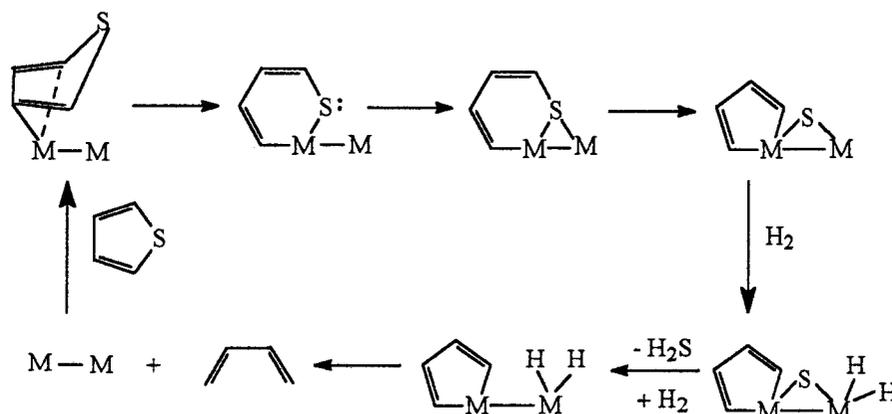
**Figure 1** : Schéma réactionnel d'hydrodésulfuration du thiophène selon Gates et al. [3]

Le 1,3-butadiène et le tétrahydrothiophène sont des intermédiaires réactionnels [8-9] de désulfuration ou hydrogénation primaire du thiophène précédant la transformation en butène. Ce raisonnement est étayé par le fait que la plupart des catalyseurs d'hydrodésulfuration catalysent également l'hydrogénation des alcènes et la désulfuration des thio-éthers dans les conditions de température et de pression retenues. De l'hydrogénolyse directe à l'étape d'hydrogénation suivie d'une hydrogénolyse en passant par un mécanisme concerté [10], les argumentations demeurent liées aux modes d'adsorption du thiophène sur les sites catalytiques. Afin d'établir un mécanisme détaillé de l'hydrodésulfuration du thiophène, il est nécessaire de prendre en compte les différents modes d'adsorption du thiophène sur les sites métalliques à la surface du catalyseur et de comprendre comment l'activation du cycle conduit aux produits finaux. Bien que certaines informations concernant les liaisons du thiophène avec les complexes de métaux de transition soient disponibles [11], un manque de connaissances précises des surfaces des catalyseurs d'HDS rend les résultats difficilement exploitables [12-14]. Suite à l'étude des modèles organométalliques, deux mécanismes semblent néanmoins se dégager [15].



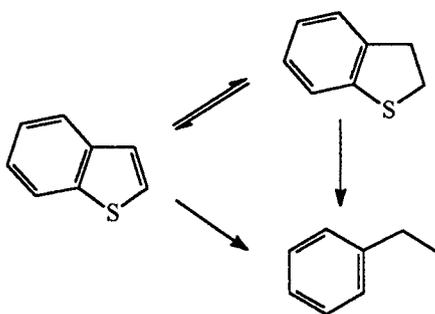
**Figure 2 :** Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du thiophène en HDS [16]

Le premier (figure 2) correspond à l'attaque de la molécule de thiophène adsorbée tel un ligand sur un site métallique par une espèce de type hydrure suivie d'une attaque par des groupements acides de type SH [16]. Le second (figure 3) repose sur la rupture d'une liaison C-S [17] afin de retirer l'atome de soufre du cycle aromatique. L'hydrogénation suivante permet alors l'ouverture du cycle.



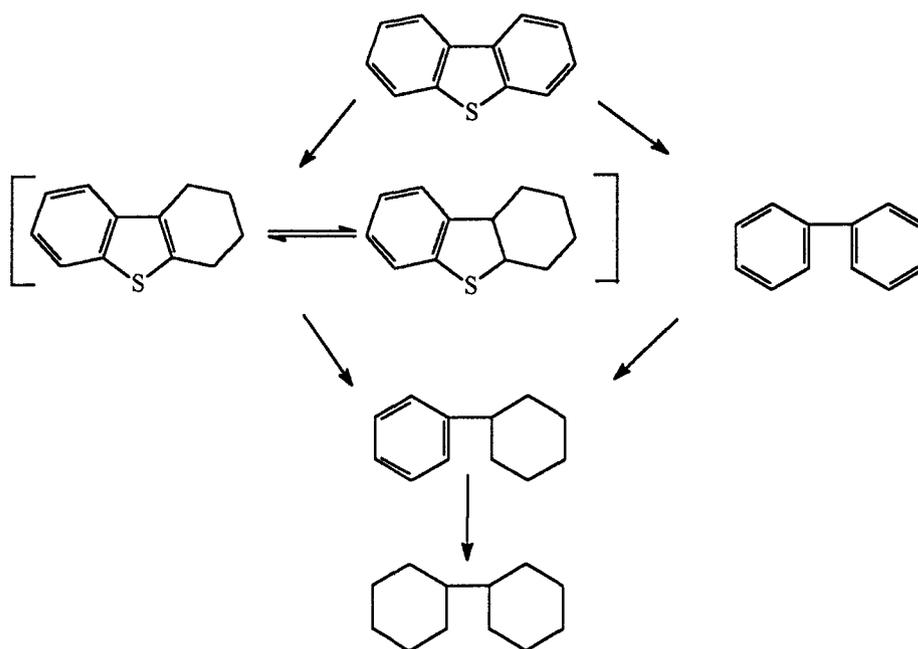
**Figure 3 :** Rupture de la liaison C-S proposée comme mécanisme d'HDS du thiophène [17]

La figure 4 présente un schéma réactionnel selon Van Parijs [18] de la conversion en phase vapeur du benzothiophène à haute pression. Le styrène n'a pas été détecté et son hydrogénation rapide en éthylbenzène a été admise.



**Figure 4** : Schéma réactionnel d'hydrodésulfuration du benzothiophène [18]

Deux chemins réactionnels sont impliqués dans l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (figure 5) [19]. L'un correspond à une désulfuration directe conduisant à la formation du biphenyle. Le second consiste en une hydrogénation produisant du tétrahydrodibenzothiophène transformé ensuite en phénylcyclohexane. La sélectivité de ces deux réactions a pu être corrélée expérimentalement à la nature des interactions avec différents sites du catalyseur [20].



**Figure 5** : Chemin réactionnel pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène [19]

## II-2b) Réactions d'HDN de quelques composés hétéroaromatiques

Une demande croissante de conversion des résidus pétroliers et de la houille nécessite des recherches de plus en plus poussées en matière d'hydrodésazotation. Bien que les réactions HDN et HDS utilisant des catalyseurs communs à base de sulfures de molybdène supportés et promus existent en parallèle, les mécanismes réactionnels d'hydrodésazotation demeurent moins bien compris que les schémas réactionnels d'hydrodésulfuration. Dans les fractions pétrolières denses et dans la houille, l'azote est principalement présent sous forme de composés hétérocycliques dont la séparation s'avère plus difficile que la conversion des amines aliphatiques (réaction 2). L'hydrodésazotation des hétérocycles peu réactifs nécessite une étape préliminaire et indispensable d'hydrogénation, rendant l'opération plus onéreuse que l'hydrodésulfuration compte tenu d'une consommation supérieure en dihydrogène. Cette hydrogénation préalable de l'hétérocycle abaisse le niveau énergétique de la liaison C-N et permet ainsi l'ouverture du cycle. L'étape de conversion en ammoniac devient alors possible. Les figures 6 à 8 illustrent les mécanismes réactionnels possibles pour l'hydrodésazotation de l'indole, de la pyridine et de la quinoléine [21-25].

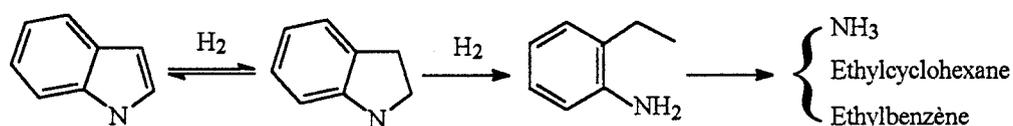


Figure 6 : Mécanisme réactionnel supposé d'hydrodésazotation de l'indole [6]

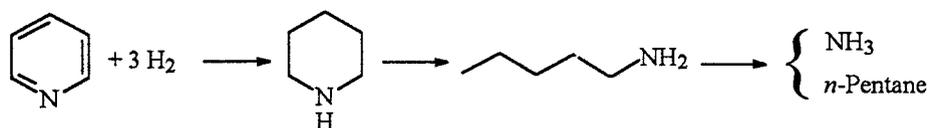
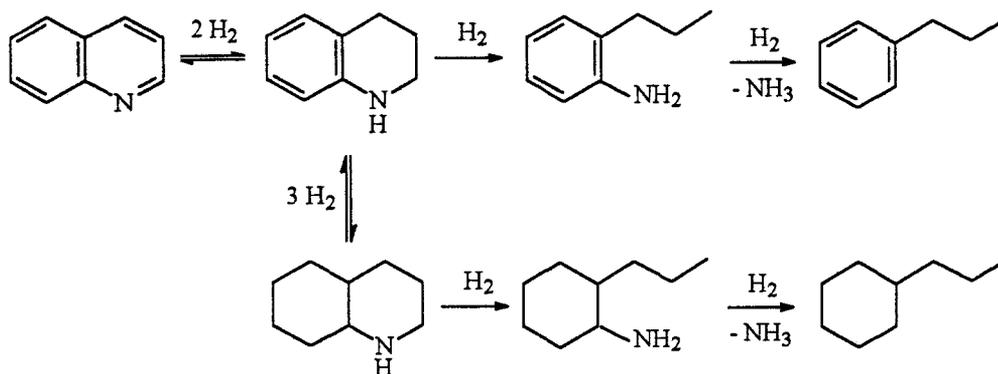


Figure 7 : Schéma réactionnel d'hydrodésazotation de la pyridine [6]



**Figure 8** : Schéma réactionnel d'hydrodésazotation de la quinoléine [6]

Dans les charges pétrolières, les composés soufrés, azotés et oxygénés coexistent et une compétition apparaît lors de leur adsorption sélective sur les différents sites actifs des catalyseurs communs en HDS, HDN et HDO. De nombreux auteurs [26-27] ont focalisé leurs investigations sur les effets de compétition des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation sans dégager de réelles conclusions quant aux mécanismes réactionnels prédominants.

### II-3) Les catalyseurs d'hydrotraitement

Afin d'établir plus précisément les mécanismes réactionnels de conversion des hétérocycles considérés comme poisons dans la transformation des charges pétrolières, une description plus précise des catalyseurs utilisés est indispensable. Diverses formulations pour l'industrie du raffinage sont désormais disponibles sur le marché des catalyseurs ; elles sont liées aux multiples combinaisons possibles entre les phases actives, les supports, les promoteurs et les dopants qui sont spécifiquement optimisées pour un domaine précis d'application.

### II-3a) Le sulfure de molybdène

La molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) est le seul minéral de molybdène d'importance commerciale en provenance de Climax dans le Colorado (USA) [28]. Sa structure lamellaire, où chaque feuillet comprend deux plans d'atomes de soufre séparés par un plan d'atomes de molybdène, lui confère d'excellentes propriétés lubrifiantes. A haute température et haute pression, conditions dans lesquelles la plupart des lubrifiants sont dégradés, le sulfure de molybdène adhère aux métaux et évite l'usure des surfaces en contact. En complément de cette propriété mécanique indéniable le sulfure de molybdène possède des propriétés chimiques lui accordant des applications en catalyse. Ce composé est utilisable comme catalyseur dans un milieu sulfuré sans risque d'empoisonnement et la grande variété de degrés d'oxydation de l'atome de molybdène lui confère de nombreuses aptitudes en catalyse hétérogène.

De par leurs propriétés, les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement à base de molybdène déposé sur un support de grande aire spécifique sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière. L'alumine- $\gamma$  est généralement choisie pour les formulations industrielles. Toutefois, certains sulfures d'autres métaux de transition présentent une activité catalytique équivalente et même supérieure à celle du sulfure de molybdène. Dans différentes études portant sur l'activité [29-31], les catalyseurs à base de métaux de transition des seconde et troisième lignes du tableau périodique (Ru, Os, Rh, Ir) apparaissent comme les plus efficaces. Si leur coût élevé limite en outre leur emploi, leur activité supérieure est d'un intérêt majeur pour les laboratoires de chimie organométallique. En effet, l'étude de nombreux complexes organométalliques a permis d'établir le rôle du métal dans le processus catalytique et de proposer des mécanismes en hydrodésulfuration. La phase active des catalyseurs industriels d'hydrotraitement se présente généralement sous forme de sulfure de molybdène ou de tungstène, dont les sites actifs peuvent être modifiés par des promoteurs tels que le nickel ou le

cobalt. De même un effet notable de la nature du support a pu être observé sur l'activité globale du catalyseur.

La structure lamellaire du sulfure de molybdène assure une grande stabilité aux atomes de soufre des plans de base des cristallites; de ce fait, ces atomes deviennent chimiquement inertes. A contrario, les atomes de soufre situés sur les arêtes d'un feuillet deviennent particulièrement labiles compte tenu de leur coordination incomplète. Par conséquent un défaut peut être formé en bordure d'un feuillet sans dépense excessive d'énergie. Les premières études chimiques et physiques [32-33] ont permis de corréler les potentialités catalytiques du sulfure de molybdène avec la plus grande réactivité des atomes positionnés sur les arêtes ou les coins des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Ces défauts associés aux lacunes d'atomes de soufre sont désormais reconnus comme sites actifs potentiels en HDS [34-36].

### II-3b) MoS<sub>2</sub> supporté par l'alumine-γ

Les catalyseurs d'hydrotraitement (HDS et HDN) sont constitués de cristallites de MoS<sub>2</sub> supportées par une alumine de grande aire spécifique variant de 170 à 250 m<sup>2</sup>/g [37-38]. Ils se présentent sous forme d'extrudés, de billes ou de pastilles.

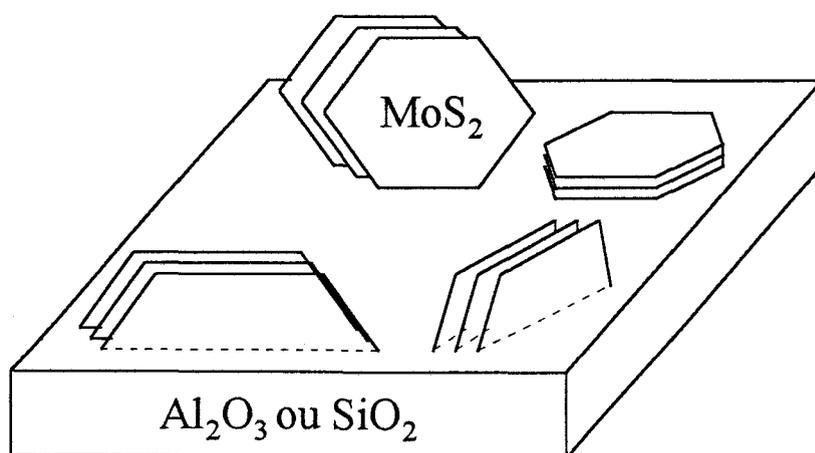
Les cristallites de phase active sont obtenues par sulfuration d'un précurseur oxyde fabriqué industriellement. Ces précurseurs oxydes sont généralement préparés par imprégnation d'une alumine de grande aire spécifique par une solution d'heptamolybdate suivie d'une étape de séchage, avant d'être calcinés sous air entre 400°C et 500°C. La nature de la solution d'imprégnation, son pH, sa concentration ainsi que les durée et température de calcination sont des paramètres déterminants dans cette étape de préparation du précurseur oxyde et notamment pour la dispersion de la phase oxomolybdate sur le support. Industriellement, ces précurseurs sont sulfurés sur site. Différentes études fondamentales ont

proposé des mécanismes de formation de la phase active sulfurée en indiquant divers intermédiaires observés par des méthodes spectroscopiques [39-41]. Le processus complexe de sulfuration dépend de l'état d'hydratation et de la teneur en molybdène de la phase oxomolybdate déposée, de la température et de la composition du mélange gazeux sulfurant. Le composé final a été identifié au sulfure de molybdène par les nombreuses techniques d'analyse telles que la spectroscopie Raman, la microscopie électronique, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) ou l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les cristallites ainsi formées sont constituées d'un empilement de feuillets [42] correspondant à la structure lamellaire du sulfure de molybdène massique. La longueur de ces pavés évaluée par des analyses de microscopie électronique à transmission [43] est de l'ordre de 30 à 50 Å.

Si les propriétés catalytiques du sulfure de molybdène supporté par l'alumine- $\gamma$  sont largement reconnues en hydrodésulfuration des fractions pétrolières, il est également admis que le catalyseur possède différents sites actifs en hydrogénation, hydrocraquage et HDN [35, 44-45]. Quant à l'influence du support sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, elle demeure très discutée ; l'effet du support sur l'activité du catalyseur à base de molybdène a été étudié pour différentes applications [46-49]. Muralidhar et al. [48] et Massoth et al. [49] ont focalisé leurs investigations sur l'activité à pression atmosphérique du sulfure de molybdène supporté par différents oxydes en HDS et HYD. Ils ont montré le rôle important du support sur la dispersion de la phase active, laquelle peut être corrélée à l'activité du catalyseur. Des travaux plus récents ont montré l'effet marqué de la nature du support de type oxyde sur l'activité spécifique du catalyseur à base de sulfure de molybdène [49]. Une corrélation entre ces différences d'activité et de morphologie des cristallites de  $\text{MoS}_2$  en surface du support a pu être suggérée.

La structure lamellaire de  $\text{MoS}_2$  peut être visualisée par microscopie électronique à transmission (TEM), technique devenue un moyen important de caractérisation de ce type de

catalyseur. Ces images de microscopie électronique à transmission ont permis en outre d'observer la dispersion ou l'empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> sur la surface de nombreux supports [50-53]. Un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> semble préférable en HDS alors qu'un empilement de feuillets serait plus approprié aux réactions d'HDN [54]. Toutefois ces données microscopiques (TEM) n'ont pu être quantifiées en fonction de la sélectivité des sites et en l'occurrence aucune corrélation avec l'activité n'a été mise en évidence [43]. La forme exacte des cristallites de MoS<sub>2</sub> déposées sur le support n'est pas réellement connue et la nature de l'accrochage de ces cristallites sur le support de type oxyde (liaisons covalentes ou interactions de van der Waals) est le sujet de nombreuses discussions [55-56]. Certains auteurs proposent une orientation perpendiculaire des feuillets de MoS<sub>2</sub>, accrochés par une arête, sur le support [47, 56-57]. Une autre alternative consiste à orienter ces feuillets parallèlement à la surface du support oxyde [55, 58-59]. Ce débat est résumé par la figure 9 où certaines cristallites de forme hexagonale sont orientées perpendiculairement et parallèlement au support alors que certaines cristallites plus petites paraissent liées au support de façon covalente. Ces divergences dans l'exploitation des résultats expérimentaux variés peuvent être abordées par une approche plus théorique mettant en jeu des techniques de modélisation moléculaire utilisant des méthodes telles que la mécanique moléculaire ou la fonctionnelle de la densité.



**Figure 9** : Différentes interactions possibles entre feuillets de MoS<sub>2</sub> et le support oxyde

Si certaines approches de modélisation ont été développées sur l'activité du sulfure de molybdène en HDN et HDS, rares sont les groupes de recherche à focaliser leurs investigations sur la modélisation des interactions entre la phase active ( $\text{MoS}_2$ ) et le support de type oxyde ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ). Cet aspect constitue donc la première étape de notre étude.

### II-3c) Les catalyseurs supportés et promus

La phase active  $\text{MoS}_2$  est généralement associée avec un promoteur tel que le cobalt ou le nickel qui augmente notablement les performances des catalyseurs. Toutefois la spécificité du promoteur vis-à-vis d'une réaction donnée demeure encore inexplicée et fait l'objet d'un large débat dans la littérature.

Le promoteur est ajouté à la solution d'heptamolybdate avant imprégnation sur le support. A ce stade, la répartition des atomes Mo, Co, Ni est bien imprécise. Le traitement de sulfuration convertit la phase oxomolybdate en  $\text{MoS}_2$  et les promoteurs se trouvent également sous forme sulfurée. Durant les dix dernières années, trois modèles décrivant la localisation du promoteur dans la phase active  $\text{MoS}_2$  sont apparus.

Le premier correspond à un modèle de "pseudo-intercalation" [32-33] dans lequel les atomes de Co ou Ni sont localisés entre les couches de la structure  $\text{MoS}_2$  et en bordure des feuillets. Le second modèle proposé par Delmon et al. [60-62] est un modèle de "synergie de contact" où les métaux du groupe VIII constituent une seconde phase séparée de la phase active  $\text{MoS}_2$  supportée ou non. Il est alors envisagé une dissociation du dihydrogène par la phase sulfure des métaux promoteurs diffusant vers la phase active  $\text{MoS}_2$  acceptrice pour y créer des sites catalytiques plus actifs.

Finalement Topsøe et al. [63-64] ont proposé un troisième modèle dit de phase mixte 'CoMoS' ou 'NiMoS', similaire au modèle de "pseudo-intercalation" à l'exception près que l'atome

promoteur est situé dans le plan composé d'atomes de molybdène de chacun des feuillets de  $\text{MoS}_2$ .

Bien que très appliqués dans les installations industrielles, les catalyseurs promus ne seront étudiés que brièvement au cours de la seconde étape de ce travail. L'effet des promoteurs sur la réactivité du catalyseur sera évoqué lors de la modélisation de la phase active par des calculs utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité.

### III) STRUCTURES DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS

Les catalyseurs à base de sulfure de molybdène déposé sur un support oxyde sont couramment utilisés dans l'industrie du raffinage ; cependant, leur morphologie est encore très discutée. Le stade final de la sulfuration in-situ ou hors site est la formation de la structure  $\text{MoS}_2$  qui est considérée comme la phase active supportée des catalyseurs d'hydrotraitement. Dans un souci d'établir un modèle pour l'étude théorique des interactions entre la phase active et le support, une présentation des données structurales est indispensable.

#### III-1) La phase active $\text{MoS}_2$

##### III-1a) Structure en feuillet

Le sulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$ , connu en minéralogie sous le nom de molybdénite, est un composé lamellaire où les atomes de métal sont liés à six atomes de soufre voisins ( $\text{Mo}_{(6)}$ ) et où chaque atome de soufre est tricoordiné ( $\text{S}_{(3)}$ ) aux atomes de molybdène.

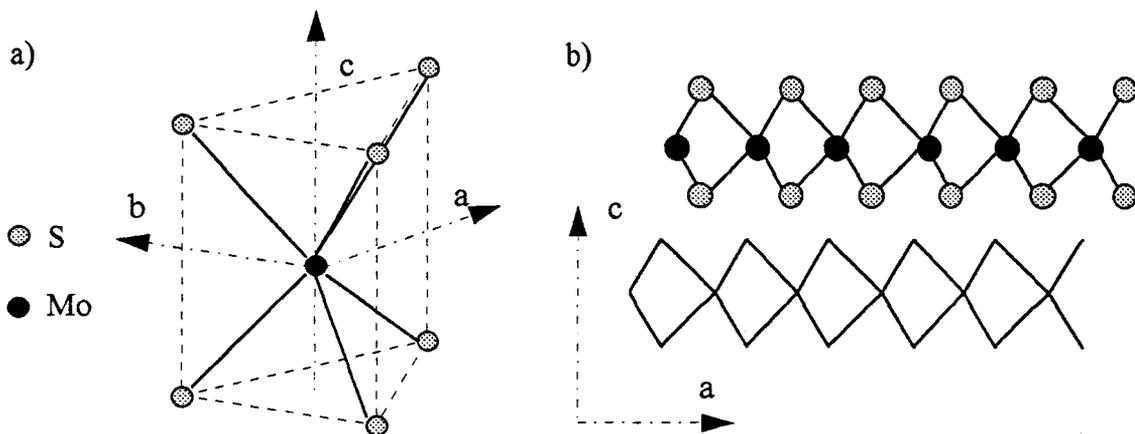
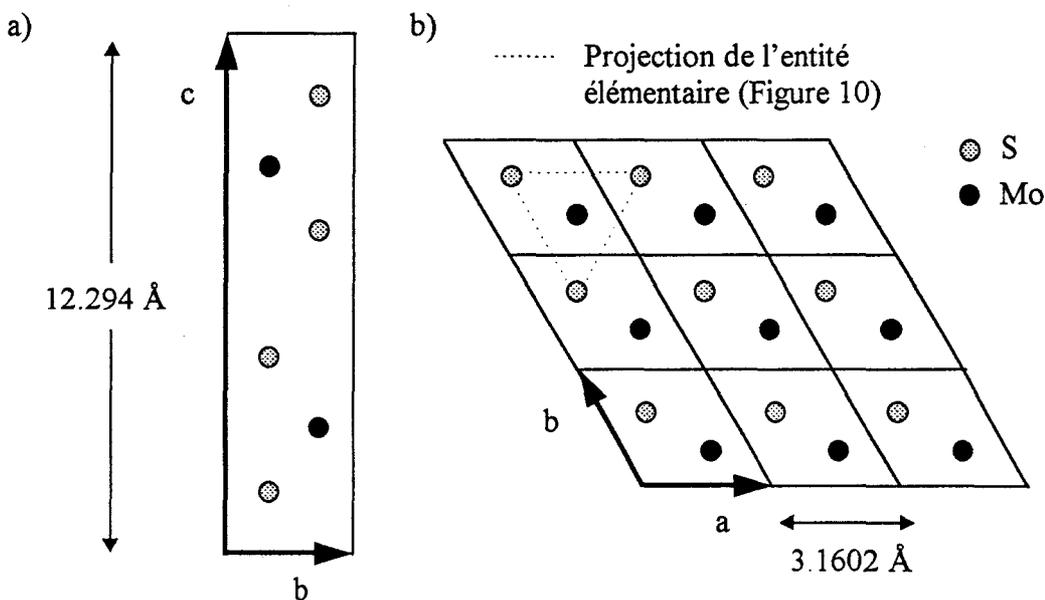


Figure 10 : Brique élémentaire d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  (a) et empilement de deux feuillets (b)

Sa structure hexagonale ou rhomboédrique est basée sur l'arrangement dans un feuillet d'entités élémentaires comprenant un atome de molybdène à l'état d'oxydation (+IV) entouré de six atomes de soufre (de type sulfure  $S^{2-}$ ). Cette brique élémentaire est en fait un prisme droit à base triangulaire où chaque atome de soufre occupe un sommet et l'atome de molybdène le centre du prisme. La juxtaposition de ces prismes par mise en commun d'une face latérale constitue un feuillet élémentaire de la structure lamellaire (figure 10).

Comme on peut le faire remarquer Bronsema et al. [65], de nombreuses confusions concernant la structure hexagonale de  $MoS_2$  ont été faites dans la littérature. La maille hexagonale élémentaire ( $a_0 = 3.1602 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 12.294 \text{ \AA}$ ) des cristaux de  $MoS_2$  comprend deux entités moléculaires. Les travaux de Dickinson et al. [66] décrivent une structure de  $MoS_2$  de groupe spatial  $P(6_3/mmc)$  avec deux atomes de molybdène en position  $\pm(1/3, 2/3, 1/4)$  et quatre atomes de soufre positionnés en  $\pm(1/3, 2/3, z ; 1/2, 2/3, 1/2-z)$  avec  $z = 0.621$ . Des analyses ultérieures par diffraction électronique et par diffraction des rayons X [67] ont confirmé ces résultats (figure 11).



**Figure 11** : Projection dans les plans  $yOz$  (a) et  $xOy$  (b) de la maille hexagonale de  $MoS_2$

Toutefois, un changement d'origine de la maille a été préféré dans la revue Strukturbericht [68] où les atomes de molybdène sont placés en  $(1/3, 2/3, 0 ; 2/3, 1/3, 1/2)$  et les atomes de soufre en  $(1/3, 2/3, \pm z ; 2/3, 1/3, 1/2 \pm z)$  ; la valeur de  $z$  égale à 0.621 a cependant été conservée alors qu'une valeur de  $z$  égale à 0.629 correspond à cette configuration. De ce fait, des distances Mo-S et S-S incorrectes ont été publiées et reproduites dans de nombreuses publications ultérieures [69-70].

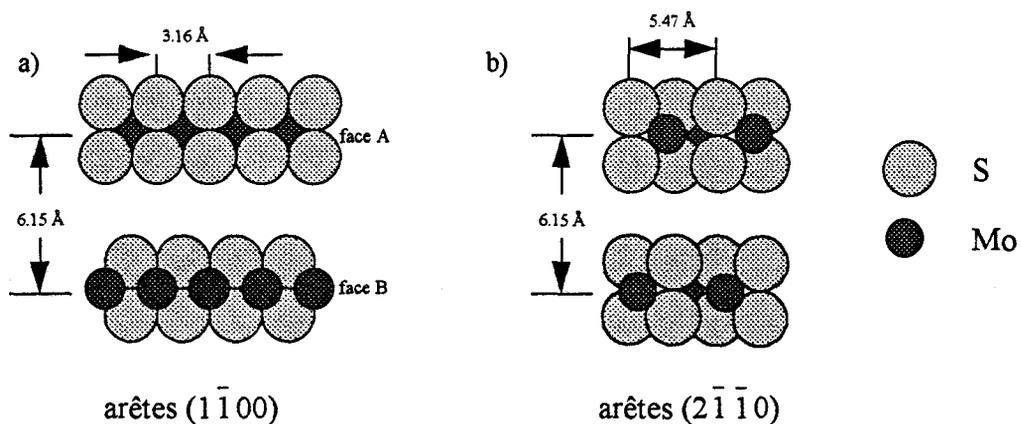
La structure rhomboédrique de  $\text{MoS}_2$  n'est caractérisée qu'à partir de spectres de rayons X effectués sur des échantillons en poudre [71], en l'occurrence moins bien déterminés. Elle est définie par le groupe d'espace  $R3m$ . Les deux structures contiennent des plaquettes équivalentes de  $\text{MoS}_2$  mais diffèrent par leur l'empilement. La structure hexagonale est un empilement de type AB des feuillets élémentaires de  $\text{MoS}_2$ , alors que la structure rhomboédrique correspond à un empilement de type ABC.

Quelle que soit la structure considérée, les distances des liaisons Mo-S sont de 2.417 Å, les angles Mo-S-Mo sont égaux à  $82^\circ$  et les deux types d'angles S-Mo-S, nécessaires à la description du prisme droit à base trigonale (brique élémentaire), sont respectivement  $81.8^\circ$  et  $135.6^\circ$ . Les plans d'atomes de molybdène de deux feuillets contigus sont distants de 6.15 Å correspondant à un espace de 2.99 Å entre plans adjacents d'atomes de soufre.

### III-1b) Plans de bord d'un feuillet

Chaque feuillet de  $\text{MoS}_2$  est délimité par deux plans de base constitués d'atomes de soufre et par différents types de plans en bordure du feuillet considérés comme des arêtes qui sont composés d'atomes de soufre et de molybdène de coordinations diverses. Les atomes de soufre des plans de base sont triplement coordonnés ( $S_{(3)}$ ) aux atomes de molybdène et possèdent ainsi une couche électronique de valence complète ( $3s^2 2p^6$ ) alors que les atomes des

plans de bord possèdent une coordinence insaturée. Les soufres pontés ( $S_{(2)}$ ) sont coordonnés à deux atomes de molybdène voisins et les soufres terminaux ( $S_{(1)}$ ) sont coordonnés à un unique atome de molybdène. Ces derniers plus faiblement liés au feuillet de  $MoS_2$  en seront aisément retirés lors de la réduction sous atmosphère d'hydrogène, rendant les atomes de molybdène insaturés accessibles en bordure du feuillet. Certains modèles de feuillet ont permis d'associer le nombre et la nature des atomes de soufre et molybdène de bordure avec l'activité du catalyseur. Toutefois la nature des sites actifs, localisés en bordure, pour des catalyseurs non promus est à l'heure actuelle encore très débattue : l'activité pourrait être corrélée soit à une paire d'atomes de soufre, soit à une association entre un groupement SH et une lacune, soit à une association de lacunes [42, 72].



**Figure 12 :** Feuillet de  $MoS_2$  tronqués respectivement selon les arêtes  $(1\bar{1}00)$  et  $(2\bar{1}\bar{1}0)$

Deux plans particuliers de coupe d'un feuillet semblent néanmoins présenter une certaine stabilité (figure 12) [56]. L'un consiste en une arête  $(1\bar{1}00)$  d'atomes de molybdène régulièrement espacés, l'autre est l'arête  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  où alternent atomes de soufre et atomes de molybdène. Ces deux plans de coupe présentent des distances différentes entre atomes de molybdène en bordure du feuillet, respectivement 3.16 Å et 5.47 Å. Un éventuel accrochage par liaison de covalence des plaquettes de  $MoS_2$  est donc d'un point de vue géométrique plus

ou moins favorable en fonction des plans particuliers d'atomes d'oxygène exposés par le support et des arêtes en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub>.

### III-1c) Taille et modèle de cristallites de MoS<sub>2</sub>

Les différentes études par microscopie électronique à transmission (TEM) ou par microscopie électronique à haute résolution (HREM) [55, 73-75] ont révélé la présence de petits pavés de MoS<sub>2</sub> après l'étape de sulfuration du précurseur oxyde. La taille et l'empilement de ces feuillets dépendent de nombreux paramètres tels que la procédure de sulfuration ou la teneur initiale en molybdène du précurseur oxyde. Néanmoins ces cristallites de MoS<sub>2</sub> présentent un empilement moyen d'un à deux feuillets fragmentés selon des plans de bord considérés d'ores et déjà comme les plus réactifs et la dimension moyenne d'un feuillet déterminée par HREM est de l'ordre de 30 à 50 Å. Cette dimension peut être largement débattue compte tenu de la crédibilité des grandeurs observables en microscopie électronique à transmission : taille limite des plaquettes de MoS<sub>2</sub> mesurables (un minimum de 7 atomes de molybdène est requis) et orientation des cristallites en position de diffraction.

Afin d'établir un compromis entre la taille des cristallites mesurée en HREM, les capacités informatiques disponibles et le respect de la stœchiométrie de MoS<sub>2</sub>, les agrégats de MoS<sub>2</sub> sont modélisés dans tous les calculs de mécanique moléculaire par des empilements d'un à trois feuillets rectangulaires. Chacun de ces feuillets long de 19 Å et large de 13.7 Å contient 117 atomes dont 39 atomes de molybdène. De plus petites entités sont reprises en modélisation au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité afin d'étudier le comportement de plus petites cristallites de phase active difficilement observables mais néanmoins susceptibles d'exister à la surface du support.

### III-2) Les supports oxydes

La silice comme l'alumine sont des supports de type oxyde largement utilisés en catalyse hétérogène. Toutefois, l'alumine essentiellement de structure  $\gamma$  est le support le plus fréquemment utilisé dans les formulations des catalyseurs d'hydrotraitement. Son choix réside dans son aptitude à développer une grande aire spécifique (de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) avec une porosité adaptée à la nature des charges à traiter. Le rôle principal de ces supports oxydes consiste à disperser la phase active ( $\text{MoS}_2$ ). Des caractérisations physico-chimiques ont montré une dispersion inférieure dans le cas de la silice [76] par rapport à celui de l'alumine- $\gamma$ , et ce dès la préparation du précurseur oxyde.

#### III-2a) L'alumine- $\gamma$

De nombreuses transitions de phase induisent des modifications cristallographiques dans diverses formes structurales d'alumine. Parmi celles-ci les phases  $\eta$  et  $\gamma$  sont les plus employées en catalyse. L'alumine- $\gamma$  est le support le plus répandu dans les procédés industriels de catalyse hétérogène [77]. La première étude expérimentale de la structure de l'alumine- $\gamma$  repose sur des travaux de diffraction de neutrons réalisés par Verwey [78] et le modèle d'une structure de type spinelle proposé par cet auteur est toujours accepté.

La maille élémentaire d'un spinelle de structure parfaite ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ) comprend un empilement compact (cfc) de 32 atomes d'oxygène, 16 atomes d'aluminium en position octaédrique et 8 atomes de magnésium en position tétraédrique. Son groupe d'espace est  $Fd\bar{3}m$ , avec les atomes dans les positions suivantes : Mg (0, 0, 0), Al ( $5/8, 5/8, 5/8$ ) et O ( $3/8, 3/8, 3/8$ ).

Dans le cas de l'alumine- $\gamma$ , la maille élémentaire est construite sur la base de la structure d'un spinelle avec 32 atomes d'oxygène mais seulement  $64/3$  ( $21$  et  $1/3$ ) atomes d'aluminium, dans le but de respecter l'électroneutralité de la maille cristalline. La démarche de construction de l'alumine- $\gamma$  est donc de réaliser une structure type spinelle avec 32 atomes d'oxygène tétracoordinés et 24 atomes d'aluminium dont 8 sont en position tétraédrique et 16 en position octaédrique. Cette structure possède toutefois un excès de charges comparé à la stœchiométrie idéale de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme un nombre rationnel d'atomes ne peut être retiré de la maille élémentaire, l'assemblage parallélépipédique d'un minimum de 9 de ces mailles ou l'assemblage cubique d'un minimum de 27 mailles élémentaires autorise le retrait d'un nombre entier d'atomes d'aluminium, en l'occurrence 24 ou 72. Ces atomes d'aluminium excédentaires sont éliminés aléatoirement, tout en rejetant l'existence possible de deux lacunes contiguës et en conservant les taux d'occupation de 10% des sites tétraédriques et 46.7% des sites octaédriques établis par des techniques de diffraction de neutrons [78]. La structure élémentaire de l'alumine- $\gamma$  est donc  $\text{Al}_{15} \text{Al}_{19/3} \text{O}_{32}$ , soit un empilement compact de 32 atomes d'oxygène et  $64/3$  ( $21$  et  $1/3$ ) atomes d'aluminium dont 15 en position octaédrique et  $19/3$  ( $6$  et  $1/3$ ) en position tétraédrique.

Lippens et al. [79] ont étudié en détail les structures cristallographiques de l'alumine. Les analyses de surface [80, 81] associées à l'évaluation de l'activité catalytique en hydrotraitement des catalyseurs supportés [82] ont conclu à une exposition préférentielle du plan (110) en surface des particules d'alumine- $\gamma$  ; quant au plan (111), il a également été observé [79]. Ces plans (110) et (111) de surface sont constitués de rangées parallèles d'atomes d'oxygène distantes respectivement de  $3.95 \text{ \AA}$  et  $2.87 \text{ \AA}$ . Pour des raisons énergétiques, les plans de surface de l'alumine- $\gamma$  sont composés d'anions oxydes ou hydroxyles uniformément répartis suivant les rangées précédemment définies.

### III-2b) La silice

Malgré sa formule chimique relativement simple ( $\text{SiO}_2$ ) la silice existe sous une variété de formes polymorphiques relativement large. C'est particulièrement vrai pour les silices divisées dont chaque forme est caractérisée par une structure (cristalline ou amorphe), une morphologie, et une physico-chimie de surface particulières. Un ensemble de méthodes d'analyse complémentaires (spectroscopie infrarouge et proche infrarouge, adsorption gazeuse, ESCA, RMN haute résolution...) a été mis en œuvre sur des échantillons représentatifs des grandes familles de silices divisées [83]. L'utilisation conjointe de ces méthodes permet de mieux appréhender la nature de la surface, celle des groupements chimiques présents et leur organisation. Elles permettent de suivre l'évolution de ces caractéristiques en fonction d'un traitement thermique ou chimique. Toutefois, l'ensemble des résultats suggère une forte dépendance de la structure des surfaces des silices avec leurs modes de préparation.

Bien que les modifications cristallographiques soient controversées dans la littérature, l'existence de trois variétés allotropiques de silice est conventionnellement admise dans des conditions de pression atmosphérique : le quartz, la tridymite et la cristobalite. Dans chacune de ces formes, la structure de base repose sur un arrangement particulier de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés entre eux par un sommet de telle sorte que chaque atome d'oxygène est partagé entre deux atomes de silicium. Toutefois, le détail des structures est relativement différent et le processus de transformation d'une forme à l'autre est facilité par la présence d'impuretés. De ce fait quelques publications [84, 85] ont affirmé que la tridymite ne pouvait être formée en l'absence d'impureté, résumant ainsi la silice pure à deux formes polymorphes : le quartz et la cristobalite. Ces deux entités cristallines seront donc retenues comme support oxyde potentiel dans le cadre de la modélisation des interactions entre support et phase active du catalyseur d'hydrotraitement.

L'arrangement atomique dans le quartz- $\beta$  consiste en des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés entre eux par un sommet et formant une hélice. La maille cristallographique élémentaire est hexagonale (groupe d'espace  $P6_22$ ,  $a_0 = 5.01 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.47 \text{ \AA}$ ) et comprend trois entités  $\text{SiO}_2$ . L'exposition préférentielle de plans d'atomes d'oxygène particuliers en surface du quartz- $\beta$  n'étant point clairement définie dans la littérature, les plans  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  et  $(11\bar{2}1)$  composés d'atomes d'oxygène seront alors envisagés comme interface avec un feuillet de  $\text{MoS}_2$ .

La cristobalite est la forme solide de silice obtenue à haute température ( $1470 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La structure de la cristobalite- $\beta$  est cubique ( $a_0 = 7.16 \text{ \AA}$ ) avec huit entités moléculaires ( $\text{SiO}_2$ ) par maille élémentaire agencées suivant le groupe d'espace  $P2_3$ . L'arrangement des atomes d'oxygène de la cristobalite résulte d'un empilement cubique compact. Les deux types de plans de Miller  $(001)$  et  $(111)$  composés d'atomes d'oxygène seront utilisés lors de la modélisation de l'interface entre les plaquettes de sulfure de molybdène et les plans de surface de la cristobalite- $\beta$ .

#### IV) BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.P. Nielsen, *'Encyclopedia of Chemical Technology'*, 4th ed., 5, John Wiley & Sons, Chichester, 1993, 383
- [2] J. Keating and J.B. MacArthur, *'Hydrocarbon Process'*, 1980, 59(12), 101
- [3] B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, *'Chemistry of Catalytic Processes'*, McGraw-Hill, New York, 1979, chap. 5
- [4] C.N. Satterfield, *'Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice'*, McGraw-Hill, New York, 1991, 378
- [5] T.C. Ho, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1988, 30, 117
- [6] R. J. Angelici, *'Encyclopedia of Inorganic Chemistry'*, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, 1439
- [7] M.L. Vrinat, *Appl. Catal.*, 1983, 6, 137
- [8] M.J. Gorgis and B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 2021
- [9] K.F. McCarty and G.L. Schrader, *J. Catal.*, 1987, 103, 261
- [10] B. Delmon and J.L. Dallons, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1988, 97(7), 473
- [11] R.J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 105, 61
- [12] R. Prins, V.H.J. de Beer and G.A. Samorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1989, 31, 1
- [13] H. Topsøe and B.S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1984, 26, 395
- [14] T.R. Halbert, T.C Ho, E.I. Steifel, R.R. Chianelli and M. Daage, *J. Catal.*, 1991, 130, 116
- [15] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 387
- [16] N.N. Sauer, E.J. Markel, G.L. Schrader and R.J. Angelici, *J. Catal.*, 1989, 117, 295
- [17] J. Chen, L.M. Daniels and R.J. Angelici, *J. AM. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2544
- [18] J.A. Van Parijs and G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, 25, 431

- [19] M. Houalla, N.K. Nag, .V. Sapre, D.H. Broderick and B.C. Gates,  
*AIChE J.*, 1978, **24**, 1015
- [20] M. Daage and H.H. Murray, 'Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions',  
206th National Meeting, American Chemical Society, Chicago, 1993
- [21] H.G. McIlvried, *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, 1971, **10**, 125
- [22] R.T. Hanlon, *Energy Fuels*, 1989, **1**, 424
- [23] E.W. Stern, *J. Catal.*, 1979, **57**(2), 390
- [24] J.L. Olivé, S. Biyoko, C. Moulnas and P. Geneste, *Appl. Catal.*, 1985, **19**, 165
- [25] C.N. Satterfield and J.F. Cocchetto, *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, 1981, **20**, 53
- [26] F.E. Massoth and J. Micukievitz, *J. Catal.*, 1986, **101**(2), 505
- [27] P. Perot, S. Brunet, C. Canaff and H. Toulhoat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*,  
1987, **96**(11-12), 865
- [28] D.H. Killefer and A. Linz, 'Molybdenum Compounds', Interscience,  
New York, 1952, 5
- [29] T.A. Pecoraro and R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 1981, **67**(2), 430
- [30] M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini and P. Panissod, *J. Catal.*, 1986, **102**(2), 275
- [31] J.P.R. Vissers, C.K. Groot, E.M. van Oers, V.H. de Beer and R. Prins,  
*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, **93**(8-9), 813
- [32] R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuiiver, *J. Catal.*, 1971, **23**(1), 228,243
- [33] A.L. Farragher and P. Cossee, 'Proceedings 5th International Congress on Catalysis,  
*Palm Beach, 1972*', (J.W. Hightower, Ed.), North Holland, Amsterdam, 1973, 1301
- [34] R.R. Chianelli, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1987, **2**, 127
- [35] K.I. Tanaka and T. Okuhara, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1977, **15**, 249
- [36] R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, S.K. Behal, B.H. Kear, A. Wold and R. Kershaw,  
*J. Catal.*, 1985, **92**(1), 56

- [37] P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, **22**, 401
- [38] S. Pollack, J.V. Sanders and R.E. Tischer, *Appl. Catal.*, 1983, **8**, 383
- [39] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6501
- [40] G.L. Schrader and C.P. Cheng, *J. Catal.*, 1983, **80**(2), 369  
G.L. Schrader and C.P. Cheng, *J. Catal.*, 1984, **85**(2), 488
- [41] P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkout, G.D. de Bok and J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 1985, **92**(1), 35
- [42] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t.299, serie II, n°7, 1984, 289
- [43] S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerman and H.J.W. Elzerman, *Appl. Catal.*, 1993, **A105**, 53
- [44] F.E. Massoth and G. Muralidhar, '*Proceedings of 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Golden, CO, 1982
- [45] S.H. Yang and C.N. Satterfield, *J. Catal.*, 1983, **81**(1), 168
- [46] H. Hattori, K. Tanabe, K. Tanaka and S. Okazaki, '*Proceedings of 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1979
- [47] W.W. Swanson, B.J. Streusand and G.A. Tsigdinos, '*Proceedings of 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Golden, CO, 1982
- [48] G. Muralidhar, F.E. massoth and J. Shabtai, *J. Catal.*, 1984, **85**(1), 44
- [49] F.E. Massoth, G. Muralidhar and J. Shabtai, *J. Catal.*, 1984, **85**(1), 53
- [50] K.C. Pratt, J.V. Sanders and V. Christov, *J. Catal.*, 1990, **124**(2), 416
- [51] F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, S. Houssenbay, E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *Catal. Today*, 1991, **10**, 561

- [52] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, and M. Lacroix, *Appl. Catal.*, 1989, **52**, 211
- [53] S. Srinivasan, A.K. Datye and C.H.F. Peden, *J. Catal.*, 1992, **137**(2), 513
- [54] R.A. Kemp, R.C. Ryan and J.A. Smegal, '*Proceedings 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988*, Ottawa, 1988, **1**, 74
- [55] F. Delannay, *Appl. Catal.*, 1985, **16**, 135
- [56] T.F. Hayden and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 1987, **103**, 366
- [57] V.I. Zaikovskii, L.M. Plyasova, V.A. Burmistrov, A.N. Startsev and I. Yu, *Appl. Catal.*, 1984, **11**, 15
- [58] W. Zmierczak, Q. Qader and F.E. Massoth, *J. Catal.*, 1987, **106**(1), 65
- [59] B.S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen and F. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3868
- [60] B. Delmon, '*Proceedings of 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1979, p.73
- [61] B. Delmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**, 203
- [62] D. Pirotte, J. M. Zabala, P. Grange and B. Demon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, **90**, 1239
- [63] H. Topsøe, R. Candia, N.Y. Topsøe and B.S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, **93**, 783
- [64] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsøe and E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Found.*, 1986, **25**, 25
- [65] K.D. Bronsema, J.L. de Boer and F. Jellinek, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, **540/541**, 15
- [66] R.G. Dickinson and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1466
- [67] T. Yamaguti, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.*, 1932, **14**, 52

- [68] P.P. Ewald and C. Hermann, Strukturbericht 1913-1928, *Z. Kristallogr.*,  
Ergänzungsband, 1931, 164, 214
- [69] R.W.G. Wyckoff, '*Crystal Structures*', 2nd ed., New York, Interscience Publ., 1963,  
vol. 1, 280
- [70] F. Hulliger, '*Structural Chemistry of Layer-Type Phases*', F. Levy ed., Dordrecht, D.  
Reidel Publ. Comp., 1976, 237
- [71] B. Schoenfeld, J.J. Huang and S.C. Moss, 1983, *Acta Cryst.*, series B, **39**, 404
- [72] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, 1984, *Appl. Catal.*, **13**, 127
- [73] J.V. Sanders and K.C. Pratt, *Micron*, 1980, **11**, 303
- [74] J.V. Sanders and K.C. Pratt, *Micron*, 1981, **67**, 331
- [75] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot,  
*J. Catal.*, 1994, **147**, 123
- [76] Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3798
- [77] H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1978, **17**(1), 31
- [78] E.J.W. Verwey, *Z. Kristallogr.*, 1935, **91**, 317
- [79] B.C. Lippens and J.J. Steggerda, '*Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and  
Catalysts*', B.G. Linsen ed., Academic, New York, 1970, 171
- [80] B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 211, 220
- [81] J.P. Beaufils and Y. Barbaux, *J. Chim. Phys.*, 1981, **78**(4), 347
- [82] G.C.A. Schuit and B.C. Gates, *AIChE J.*, 1973, **19**, 417
- [83] A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz,  
M. Czernichowski, R. Erre, H. van Damme, J.P. Gallas, J.F. Hemidy, J.C. Lavalley,  
O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1990, **33**, 91
- [84] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, '*Introduction to ceramics*', 2nd ed.,  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976

- [85] T.D. Coyle, 'Encyclopedia of Chemical Technology', 3th ed., vol. 20,  
John Wiley & Sons, Chichester, 1982

*II<sup>ème</sup> PARTIE*

*LES TECHNIQUES DE CALCUL*

## I) LA MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

La modélisation moléculaire concerne la représentation spatiale des molécules ou tout autre assemblage d'atomes. Les premiers modèles étaient constitués de boules et bâtons que l'on assemble comme un jeu de construction. Ces outils que l'on rencontre toujours ont rapidement atteint leurs limites avec l'étude de systèmes de plus en plus complexes. Avec les progrès des calculateurs mécaniques, électroniques puis informatiques, ils ont été peu à peu supplantés par des modèles mathématiques où tous les paramètres définissant le système sont variables presque à souhait.

Les premiers chimistes à reconnaître l'utilité des calculateurs et à la faire admettre œuvraient pour la détermination de propriétés moléculaires par des théories de chimie quantique. Dès les années 30, ils ont employé des calculateurs mécaniques afin de proposer des solutions numériques aux énigmes mathématiques extrêmement complexes soulevées par la théorie quantique. L'espoir que ces calculs fastidieux permettent un jour de prédire la structure et la stabilité de molécules en substituant les études expérimentales par des résolutions d'équations a alors été envisagé. La certitude que de tels travaux ne pouvaient être réalisés manuellement étant acquise, les outils électroniques de l'après-guerre ont été mis à profit pour résoudre l'équation de Schrödinger, fondement de la théorie quantique. Durant les années 50, le développement de programmes implantés sur des calculateurs numériques a eu un impact considérable dans le monde scientifique et particulièrement en chimie théorique. Aujourd'hui, les calculs par mécanique quantique des niveaux d'énergie atomiques et moléculaires seraient impossibles sans l'outil informatique en permanente évolution.

Parallèlement à cette représentation des systèmes chimiques par un modèle purement mathématique, les progrès technologiques des écrans de visualisation et des interfaces graphiques pour agir sur ces modèles ont grandement amélioré l'ergonomie de ces logiciels et

redonnent le caractère palpable des premiers modèles fondés sur le principe d'un jeu de construction. La modélisation moléculaire est ainsi devenue une discipline à part entière dont le champ d'investigation a été élargi par l'application de différents algorithmes de calculs issus de la chimie théorique associés aux capacités informatiques disponibles. Les méthodes dites *ab initio*, la fonctionnelle de la densité, la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, sont autant de méthodologies dont le but essentiel est de créer des règles et des modèles reproduisant les résultats expérimentaux.

Les méthodes dites *ab initio*, utilisant des calculs fondés sur une résolution variationnelle approchée de l'équation de Schrödinger, permettent la simulation des énergies de réaction et des structures géométriques. Elles permettent également la modélisation d'espèces transitoires et d'états excités. L'inconvénient majeur de ces méthodes *ab initio* est leur exigence en capacité de calcul. Sans rentrer dans les détails, les limites se situent à quelques atomes (une dizaine) pour les techniques *ab initio* les plus sophistiquées.

Parallèlement à ces méthodes dites *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité est apparue durant les dernières décennies comme une méthode de calcul polyvalente. Elle est désormais appliquée à de nombreux problèmes auparavant réservés aux théories *ab initio* Hartree-Fock et post-Hartree-Fock et sa récente popularité provient pour l'essentiel de son aptitude à modéliser des systèmes comprenant une centaine d'atomes avec des durées de calcul inférieures à celles des méthodes quantiques traditionnelles. De surcroît, les résultats obtenus par l'approximation de la fonctionnelle de la densité comparés aux valeurs expérimentales sont souvent meilleurs que les résultats de calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock, en particulier pour tout modèle incluant des atomes de métaux de transition.

A l'inverse de ces méthodes quantiques, les algorithmes de mécanique moléculaire sont beaucoup plus rapides et capables de traiter de larges systèmes. Cette méthode plus simple et moins coûteuse en temps de calcul, sans pour autant être dénuée d'intérêt, permet d'aborder

des systèmes à plusieurs centaines d'atomes soumis à des forces représentées par des paramètres déterminés pour permettre la reproduction de grandeurs du système dans son état fondamental. Cependant la rupture ou la formation de liaisons chimiques ne peut pas être envisagée simplement en mécanique moléculaire.

Entre ces théories quantiques (ab initio ou fonctionnelle de la densité) et empirique (mécanique moléculaire) se trouvent les méthodes semi-empiriques incluant des paramètres déterminés expérimentalement et reprenant les méthodes dites ab initio auxquelles bon nombre d'approximations ont été appliquées.

Dans cette étude, deux approches théoriques apparaissent alors raisonnables : la mécanique moléculaire et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs de mécanique moléculaire permettent l'étude des interactions de type solide-solide entre un feuillet de MoS<sub>2</sub>, dont la taille est proche de la dimension des cristallites observées, et le support (alumine ou silice). Quant à la méthode de la fonctionnelle de la densité, elle permet de poursuivre les investigations relatives à d'éventuelles liaisons covalentes entre de plus petites entités de phase active et un fragment élémentaire d'alumine. Cette seconde méthode théorique autorise également la modélisation des interactions de type gaz-solide entre espèces adsorbées et les cristallites de MoS<sub>2</sub> ainsi que l'étude de l'influence du promoteur sur la structure des cristallites de phase active.

## II) LA MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE

### II-1) Méthode générale de calcul

Comparée aux méthodes quantiques considérant explicitement (*ab initio*) ou paramétriquement (semi-empirique) l'ensemble des électrons du système, la mécanique moléculaire est beaucoup moins exigeante en temps de calcul. En effet, cette dernière méthode ignore les mouvements des électrons et calcule l'énergie du modèle en fonction des positions atomiques. De ce fait, l'étude d'un système comportant un grand nombre d'atomes peut être réalisée en mécanique moléculaire. Une présentation succincte de l'histoire de cette théorie de modélisation sera exposée avant de décrire la méthode proprement dite. Les termes de fonction potentiel et champ de force seront alors détaillés puis appliqués à la modélisation du sulfure de molybdène et de l'alumine- $\gamma$ .

#### II-1a) Historique

Les premiers calculs évaluant l'énergie interne d'une molécule ont été réalisés durant les années 40 par Hill [1] et Westheimer et al. [2-3] sur différents systèmes organiques. Ces calculs n'ont considéré que les interactions non-liantes, n'exigeant ainsi que la connaissance des répulsions de van der Waals entre les composants. Néanmoins ces deux modèles mathématiquement sommaires étaient en bon accord avec les énergies déterminées expérimentalement.

A la fin des années 50, l'évolution des calculateurs et des algorithmes de calcul en mécanique moléculaire a permis d'évaluer des énergies conformationnelles pour des systèmes plus complexes incluant des métaux de transition [4]. L'extrapolation des méthodes précédemment appliquées à la chimie organique a facilité le calcul de la contribution des forces

non-liantes et la détermination de la conformation la plus favorable tout en conservant les atomes en position fixe et imposant une valeur standard aux longueurs et angles de liaison.

Durant les années 60, des variantes aux méthodes de Westheimer [2-3] ont été appliquées à diverses molécules organiques. Ces travaux de modélisation en chimie organique sur différents systèmes et suivant divers algorithmes [5-8] ont établi une base de données consistante en matière de fonctions potentiel et constantes d'interaction.

Dès 1970, une technique appliquée par Gollogly et al. [9-10] permit un mouvement de chaque atome en modifiant son environnement jusqu'à l'obtention d'un minimum d'énergie. C'était une amélioration considérable des méthodes statiques mais nécessitant un nombre beaucoup plus important d'itérations pour des structures somme toute assez simples.

Avec la montée en puissance des capacités informatiques à des prix raisonnables, les algorithmes de mécanique moléculaire sont devenus depuis les années 80 des outils courants pour les organiciens [11-12]. En chimie inorganique, la prise de conscience de l'importance de cette technique a été un peu plus lente [13] compte tenu de la difficulté à appliquer cette méthode aux systèmes hétéronucléaires. La nécessité de modéliser de nombreuses interactions entre de nombreux atomes s'est alors faite ressentir.

Aujourd'hui les calculs de mécanique moléculaire fournissent une représentation idéale des molécules en phase gazeuse. Les paramètres développés et testés sur des petites molécules peuvent alors être transposés simplement à l'étude de plus grands systèmes tels que les polymères ou les structures cristallines.

## II-1b) Description de la méthode

En mécanique moléculaire, une molécule est considérée comme une série d'atomes maintenus entre eux par des forces élastiques [12]. L'ensemble de ces forces constitue un

champ de force où chacune de ces contraintes est décrite par une fonction potentiel déterminée à partir de variables structurales telles que la longueur de liaison, l'angle de liaison, l'angle dièdre de torsion ainsi que les interactions non-liantes (figure 1). Les paramètres empiriques définissant les fonctions potentiel et les constantes d'interaction nécessaires dans l'élaboration du champ de force sont généralement disponibles par des analyses spectroscopiques, structurales ou thermodynamiques.

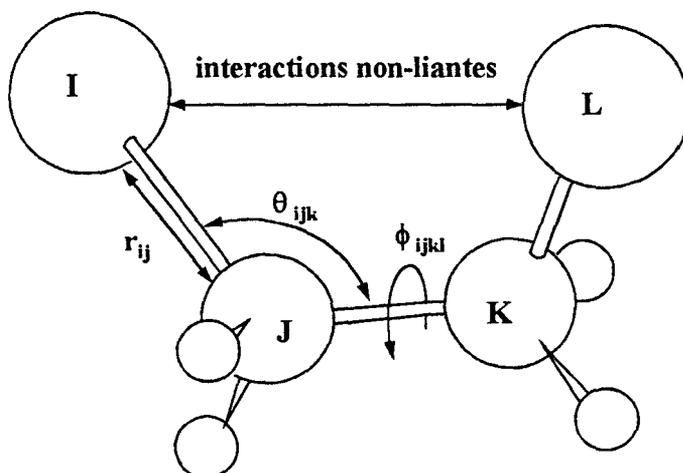


Figure 1 : Composantes des forces intramoléculaires.

L'énergie de la molécule dans le champ de force résulte de la contribution de chacune des contraintes imposées par la perturbation des variables structurales. L'énergie totale des forces appliquées à la molécule est définie comme la somme de contributions élémentaires (équation 1).

$$E = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{non-liante}} \quad [\text{équation 1}]$$

Chacune de ces contributions énergétiques élémentaires est définie par une fonction potentiel. L'énergie totale  $E$  évalue les forces intramoléculaires relatives à une structure hypothétique ;  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie d'élongation des liaisons,  $E_{\text{angle}}$  est l'énergie de déformation des angles

dans le plan et  $E_{\text{torsion}}$  est l'énergie de déformation des angles dièdres due à une torsion autour d'une liaison. Quant à  $E_{\text{non-liante}}$ , elle représente l'énergie des interactions entre atomes non directement liés ; il s'agit en l'occurrence des forces de van der Waals et des interactions électrostatiques couramment intitulées forces de Coulomb.

Le point de départ en mécanique moléculaire est une structure modèle et un champ de force approprié à l'étude du système. La géométrie initiale du modèle est optimisée pas à pas par une minimisation de l'énergie totale ( $E$ ). De nombreux algorithmes de minimisation de l'énergie existent et nous présenterons ultérieurement la méthode du gradient conjugué [14] utilisée dans ce travail. Au même titre que l'algorithme intitulé "steepest descent method" dont l'origine remonte à Wiberg [15], la méthode du gradient conjugué couramment utilisée en mécanique moléculaire approxime le gradient de l'énergie au premier ordre. Les algorithmes de minimisation tels que la méthode intitulée "modified Newton-Raphson" et développée par Boyd [16] utilisent quant à eux des approximations au second ordre du gradient de l'énergie potentielle développé en série de Taylor au voisinage des positions atomiques d'équilibre. Ces procédures utilisant des développements d'ordre deux et dont les performances sont supérieures aux méthodes précédemment exposées sont très exigeantes en capacité de calcul et restent applicables pour des systèmes de petite taille (généralement moins de 100 atomes).

### II-1c) Fonction potentiel et champ de force

Le champ de force fournit une représentation de l'hypersurface d'énergie potentielle sur laquelle est localisée l'énergie de la structure d'une molécule et le but principal des études effectuées au moyen de la mécanique moléculaire est la reproduction des propriétés structurales de nouvelles molécules. Malheureusement, la plupart des champs de force développés durant les années 80 se limitent à des combinaisons particulières d'atomes. En

l'occurrence, ils sont assez bien adaptés à la modélisation des protéines, des acides organiques ou nucléiques [17-19]. Ces champs de force sont habituellement composés de plusieurs fonctions potentiel décrites comme suit.

Les énergies d'élongation des liaisons  $E(r_{ij})$  sont généralement représentées par une fonction correspondant à un oscillateur harmonique (équation 2) où  $k(r_{ij})$  est une constante de force pour la liaison entre les atomes I et J ;  $r_{ij}$  et  $r_o$  sont respectivement la distance réelle et la distance d'équilibre entre ces deux atomes. Les valeurs de  $k(r_{ij})$  et  $r_o$  peuvent être respectivement issues des spectres de vibration de composés isolés et des analyses cristallographiques de structure cristalline.

$$E(r_{ij}) = \frac{1}{2} k(r_{ij}) (r_{ij} - r_o)^2 \quad \text{[équation 2]}$$

Les énergies de déformation des angles de valence,  $E(\theta_{ijk})$ , peuvent également être décrites par une fonction harmonique (équation 3).  $k(\theta_{ijk})$  est la constante de force angulaire de l'angle entre les atomes I, J et K ;  $\theta_{ijk}$  et  $\theta_o$  sont respectivement l'angle réel et l'angle d'équilibre entre les trois atomes. Ces fonctions ne sont utilisables que pour des variations d'angles de l'ordre de  $10^\circ$  par rapport à la position d'équilibre.

$$E(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k(\theta_{ijk}) (\theta_{ijk} - \theta_o)^2 \quad \text{[équation 3]}$$

L'énergie de déformation de l'angle dièdre,  $E(\phi_{ijkl})$ , aussi considérée comme énergie de rotation autour d'une liaison particulière, peut être définie par une fonction mathématique présentée en équation 4.  $k(\phi_{ijkl})$  est la barrière d'énergie à franchir pour tourner autour de la liaison J, K ;  $\phi_{ijkl}$  est la variation de l'angle dièdre par rapport à sa position d'équilibre et  $n$  est la périodicité. Cette périodicité est égale à trois pour une liaison entre atomes tétracoordinés. Les

forces de torsion autour des liaisons entre atomes métalliques ne sont généralement pas incluses dans le champ de force compte tenu d'une grande périodicité et d'une amplitude supposée faible des interactions.

$$E(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k(\phi_{ijkl}) [1 + \cos ( n \phi_{ijkl} )] \quad \text{[équation 4]}$$

Les interactions non-liantes sont habituellement représentées par une composante électrostatique ou force de Coulomb et une force de van der Waals. L'énergie électrostatique peut être décrite par l'équation 5 où  $C_o$  est un facteur de conversion,  $Q_i$  et  $Q_j$  les charges atomiques,  $\epsilon$  la constante diélectrique et  $r_{ij}$  la distance séparant les atomes I et J.

$$E(Q_i, Q_j) = C_o \frac{Q_i Q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad \text{[équation 5]}$$

Deux fonctions potentiel sont couramment utilisées pour la représentation des forces de van der Waals. La première (équation 6) est intitulée potentiel de Lennard-Jones 12-6 [20], la seconde (équation 7) correspond à un potentiel de Buckingham [21]. Les différents paramètres sont estimés à partir des coefficients du viriel et des rayons de van der Waals pour des gaz monoatomiques ;  $r_{ij}$  est la distance entre deux atomes I et J. Ces deux fonctions potentiel présentent un terme attractif faible à longue distance et une répulsion forte à plus courte distance.

$$E(\text{vdW}_{ij}) = - C_{LJ} / r_{ij}^6 + A_{LJ} / r_{ij}^{12} \quad \text{[équation 6]}$$

$$E(\text{vdW}_{ij}) = - C_B / r_{ij}^6 + A_B \exp(-B_B r_{ij}) \quad \text{[équation 7]}$$

L'énergie totale du système est obtenue par sommation des énergies potentielles élémentaires définies ci-dessus sur l'ensemble des liaisons, des angles de valence, des angles dièdres et des atomes.

De nombreux progrès quant au développement des champs de force ont été réalisés dans le but d'obtenir les paramètres empiriques pour l'ensemble des atomes de la classification périodique afin de faciliter l'étude d'une plus grande variété de systèmes atomiques. On dispose par exemple des champs de force dits "Dreiding Force Field" [22] ou "Universal Force Field" [23]. Ces champs de force sont fondés sur la nature de l'élément chimique, son aptitude à former des liaisons et son état d'hybridation. De nouvelles fonctions potentiel ont été adaptées à ces champs de force pour élargir leurs domaines d'application aux systèmes organiques, inorganiques sans oublier les complexes des métaux de transition.

## **II-2) Modélisation des catalyseurs d'hydrotraitement**

### II-2a) Les différentes approches théoriques

D'un point de vue théorique, plusieurs études de modélisation employant diverses méthodologies ont été effectuées dans le but de caractériser le processus complexe d'hydrodésulfuration encore méconnu.

Joffre et al. ont utilisé la méthode "Extended Hückel Molecular Orbital" (EHMO) pour étudier l'adsorption et la désulfuration du thiophène sur des petites entités de MoS<sub>2</sub> [24-25]. Ils ont montré une adsorption verticale de l'atome de soufre du thiophène sur un atome de molybdène insaturé de leur modèle de phase active. Par la suite, Harris et al. [26] ont mis en évidence toujours à l'aide de la théorie EHMO une adsorption privilégiée du thiophène parallèle à l'arête des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Ultérieurement Rong et al. [27] ont modélisé

l'adsorption du thiophène et du tétrahydrothiophène sur des cristallites de MoS<sub>2</sub> par une méthode quantique semi-empirique révélant de faibles contraintes d'adsorption entre le thiophène et un atome de molybdène insaturé. Plus récemment, Jubert et al. [28-29] ont étudié à l'aide de la théorie EHMO l'adsorption du dihydrogène sur la molybdénite dans le but de localiser les sites actifs du catalyseur.

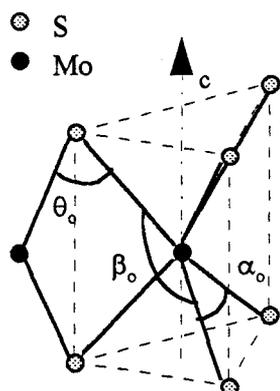
Parallèlement à ces calculs de modélisation moléculaire par des méthodes semi-empiriques, des calculs de mécanique moléculaire étaient développés permettant d'établir une représentation des sites potentiellement actifs en bordure d'une plaquette de MoS<sub>2</sub> [30]. Le champ de force développé à cette occasion par Brunier et al. [31] a permis en outre d'étudier les interactions possibles du thiophène avec la phase active MoS<sub>2</sub> [32]. Ce champ de force est la base de nos travaux de modélisation des interactions entre les cristallites de MoS<sub>2</sub> et le support ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>).

Durant la dernière décennie, les calculs utilisant des méthodes empiriques ou semi-empiriques se sont focalisés sur la réactivité des cristallites de MoS<sub>2</sub>. Ils ont montré différents sites potentiellement actifs en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub> et permis l'étude de divers modes d'adsorption de molécules modèles telles que le thiophène ou le dihydrogène. Quant à l'étude par modélisation moléculaire des interactions entre la phase active et son support, elle demeure quasi inexistante ; c'est pourquoi, la première partie de ce travail est réservée à la modélisation de ces interactions. Les questions restant posées concernent en l'occurrence la dispersion et l'orientation des cristallites de MoS<sub>2</sub> à la surface du support, la nature des interactions entre la phase active et le support ainsi que l'influence de ce dernier sur l'activité intrinsèque du catalyseur.

## II-2b) Modélisation de MoS<sub>2</sub> massif par mécanique moléculaire

Inspirées du champ de force développé par Brunier et al. [31], les fonctions potentiel sont adaptées à la géométrie de MoS<sub>2</sub> et aux disponibilités du logiciel utilisé. Le champ de force ainsi créé est alors testé sur un feuillet de MoS<sub>2</sub> puis sur un ensemble de feuillets. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Les données structurales issues d'analyses par diffraction de rayons X sont exposées en figure 2 et répertoriées dans le tableau 1. Deux angles S-Mo-S ( $\alpha_o$  et  $\beta_o$ ) sont indispensables à la définition de la structure prismatique à base trigonale de MoS<sub>2</sub>. Les fonctions potentiel et les constantes de force décrivant ces déformations d'angles devront donc prendre en compte cette difficulté de construction de l'entité élémentaire.



**Figure 2 :**  
Maille élémentaire de MoS<sub>2</sub>

Données structurales	Valeur à l'équilibre
Liaison Mo-S	$l_o = 2.418 \text{ \AA}$
Angle Mo-S-Mo	$\theta_o = 81.6^\circ$
Angle S-Mo-S	{ $\alpha_o = 81.8^\circ$ $\beta_o = 135.6^\circ$

**Tableau 1 :**  
Données structurales à l'équilibre

Les élongations des liaisons Mo-S sont modélisées par une fonction potentiel du type harmonique (équation 2) où les valeurs de  $k(r_{\text{Mo-S}})$  et  $r_o$  sont issues du champ de force développé par Brunier et al. [31]. La constante de force  $k(r_{\text{Mo-S}})$  a été évaluée à partir d'un spectre infrarouge de l'espèce  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  où les mouvements d'élongation de liaison et de déformation d'angle peuvent être séparés [33].

Les déformations d'angles Mo-S-Mo et S-Mo-S sont respectivement représentées par des fonctions potentiel de type "three-term Fourier Potential" et "cosine-periodic" développées dans le champ de force "Universal Force Field" [23]. En règle générale, le terme angulaire mettant en jeu des éléments du groupe VI de la classification périodique (O, S, Se, Te et Po) est assez bien représenté par une fonction potentiel du type de l'équation 8 où l'angle d'équilibre varie entre 80° et 100°.

$$E(\theta_{ijk}) = k(\theta_{ijk}) [C_0 + C_1 \cos \theta_{ijk} + C_2 \cos 2 \theta_{ijk}] \quad [\text{équation 8}]$$

où  $C_2 = 1/(4 \sin^2 \theta_0)$ ,  $C_1 = -4 C_2 \cos \theta_0$  et  $C_0 = C_2 (2 \cos^2 \theta_0 + 1)$  avec  $\theta_0$  angle d'équilibre.

Cette fonction potentiel appelée "three-term Fourier Potential" est donc utilisée pour la représentation des angles Mo-S-Mo. D'une manière analogue, la fonction potentiel "cosine-periodic" développée dans le champ de force "Universal Force Field" semble particulièrement adaptée à la caractérisation des environnements octaédriques. Aussi les déformations des angles S-Mo-S sont-elles modélisées dans ce travail par la fonction décrite par l'équation 9 :

$$E(\theta_{ijk}) = (k(\theta_{ijk}) / n^2) [1 - \cos (n \theta_{ijk})] \quad [\text{équation 9}]$$

où la constante n doit être choisie égale à 4 pour un environnement octaédrique. Dans les équations 8 et 9 des fonctions potentiel relatives aux contraintes de déformation d'angle, les constantes  $k(\theta_{ijk})$  sont obtenues par application de la règle de Badger généralisée [34, 23] en utilisant les données atomiques issues du champ de force "Universal Force Field" [23]. Les valeurs numériques seront regroupées dans un tableau récapitulant toutes les constantes relatives au champ de force adapté à la modélisation du sulfure de molybdène.

Compte tenu de la faible contribution des constantes de déformations structurales et en particulier du terme de torsion au sein d'une structure inorganique tri périodique, il est fait abstraction des forces de torsion dans nos calculs de mécanique moléculaire. Les contraintes de torsion sont implicitement prises en compte par les fonctions potentiel d'élongation et de déformation angulaire. De ce fait, l'énergie  $E_{torsion}$  figurant dans l'équation 1 sera fixée à une valeur nulle pour tous les calculs de mécanique moléculaire présentés dans ce rapport.

Quant aux interactions non-liantes, elles sont représentées par une composante électrostatique (équation 5) et une composante dite de van der Waals (équation 6). Substituant les paramètres  $A_{LJ}$  et  $C_{LJ}$  de l'équation 6 par des grandeurs physiques, la contribution énergétique de van der Waals peut être écrite suivant l'équation 10 où  $\epsilon_{ij}$  est l'énergie correspondant à la profondeur du puits de potentiel et  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes I et J. Cette énergie est la moyenne géométrique des énergies atomiques de van der Waals des atomes I et J et  $\rho_{ij}$  est la moyenne arithmétique de leur diamètre atomique de van der Waals.

$$E(vdW_{ij}) = \epsilon_{ij} [ (r_{ij} / \rho_{ij})^{12} - 2 (r_{ij} / \rho_{ij})^6 ] \quad \text{[équation 10]}$$

Les charges sont issues d'études ab initio de la structure électronique effectuées sur des complexes contenant des liaisons molybdène-soufre tels que les entités  $[MoS_4]^{2-}$  ou d'hypothétiques molécules de type MoS [35]. Quant aux paramètres de l'expression de Lennard-Jones (équation 10), ils sont disponibles pour la plupart des atomes usuels dans la littérature [13] et dans les programmes de calcul tels que "MM2(77) program" [36]. Un paramétrage spécifique de l'équation 10, particulièrement adapté à l'étude de  $MoS_2$ , a été développé par Brunier et al. [31].

### **II-3) Modélisation de l'alumine- $\gamma$**

Les oxydes d'aluminium ont de nombreuses applications industrielles en fonction de leurs structures cristallographiques polymorphes. L'alumine- $\alpha$  est un matériau dur et particulièrement inerte alors que l'alumine- $\gamma$  est utilisée en catalyse hétérogène, non seulement en tant que support d'entités actives mais aussi en tant que catalyseur. En dépit de l'intérêt catalytique et des propriétés de ces matériaux à développer de grandes aires spécifiques, la nature de la surface de ces oxydes d'aluminium n'est que partiellement comprise [37, 38].

#### II-3a) Les différentes approches théoriques

L'alumine- $\alpha$  (corindon) possède une structure simple et symétrique où tous les atomes d'aluminium sont hexacoordinés. Aussi sa structure massique [39, 40] comme ses propriétés de surface [41, 42] ont été modélisées au niveau Hartree-Fock périodique. Les structures des autres variétés polymorphes d'alumine sont plus complexes avec des mailles élémentaires plus grandes et des symétries réduites par l'existence de lacunes. De ce fait les calculs quantiques périodiques deviennent très difficiles à réaliser. Bien que présentant une faible symétrie, l'alumine- $\beta$  possède seulement dix atomes par maille élémentaire ; les calculs théoriques au niveau Hartree-Fock périodique sont alors réalisables sur cette structure [43].

En ce qui concerne les propriétés acido-basiques de l'alumine- $\gamma$ , elles ont fait l'objet de quelques études *ab initio* [44-47] ou semi-empiriques [48] par modélisation de petites entités incluant un nombre limité d'atomes d'aluminium et d'oxygène. Plus récemment des études en dynamique moléculaire [49-54] ont été réalisées afin de modéliser la structure de la surface de cette alumine- $\gamma$ . Ces simulations ont permis d'interpréter la rugosité et la porosité de ce

matériau mesurées expérimentalement et de confirmer l'existence des plans de surface suggérés par des travaux expérimentaux antérieurs [37, 38].

### II-3b) Modélisation de l'alumine- $\gamma$ par mécanique moléculaire

Dans le présent travail de modélisation moléculaire, des essais préliminaires de champs de force ont été réalisés sur le modèle de l'alumine- $\gamma$  afin d'observer d'éventuelles déformations de la structure au niveau des lacunes en atomes d'aluminium réparties aléatoirement dans la maille. Comme évoquée dans le chapitre 1 (page 24), la structure élémentaire de l'alumine- $\gamma$  est composée de 576 atomes d'aluminium et 864 atomes d'oxygène agencés dans une maille cubique. Cette construction repose sur la juxtaposition de 27 mailles élémentaires de type spinelle à laquelle 72 atomes d'aluminium ont été aléatoirement retirés pour respecter la stœchiométrie idéale de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans cette structure massique de l'alumine- $\gamma$ , les atomes d'aluminium occupent des interstices tétraédriques et octaédriques laissés vacants par l'empilement compact d'atomes d'oxygène. Ces atomes sont différenciés dans nos calculs et les abréviations de Al<sub>O</sub> et Al<sub>T</sub> sont choisies pour la représentation respective des atomes d'aluminium en sites octaédrique et tétraédrique.

Les elongations des liaisons Al-O sont représentées par des fonctions potentiel de type harmonique (équation 2) où les constantes de force  $k(r_{Al-O})$  et les distances entre atomes  $r_{Al-O}$  sont différentes pour les environnements tétraédrique et octaédrique. Les fonctions potentiel de type "three-term Fourier Potential" et "cosine-periodic" exposées dans les équations 8 et 9 sont choisies pour les représentations des différentes déformations angulaires existant dans la structure de l'alumine- $\gamma$ . Le paramétrage des interactions non-liantes de van der Waals décrites par une expression de Lennard-Jones 12-6 (équation 10) est effectué grâce aux données du champ de force "Dreiding Force Field" [22] présentant les meilleurs résultats dans notre

représentation du modèle. Quant aux charges atomiques de cette structure, elles sont calculées à partir de l'algorithme QEq d'équilibration des charges [55]. Une brève explication de cette méthode de calcul sera reprise ultérieurement.

#### II-4) Les paramètres des principaux calculs de mécanique moléculaire

Les constantes de force et valeurs à l'équilibre des angles et longueurs de liaison utilisées dans le champ de force développé pour la modélisation du sulfure de molybdène sont regroupées dans le tableau 2. Quant au paramétrage des interactions à longue distance composées de forces coulombiennes et de van der Waals, il est présenté ultérieurement en regroupant les données relatives au sulfure de molybdène et à l'alumine- $\gamma$ .

Forces	Fonctions potentiel	paramètres à l'équilibre
Mo-S élongation	harmonique équation 2	$k(r_{ij}) = 1165.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $r_o = 2.418 \text{ \AA}$
S-Mo-S déformation d'angle	"cosine-periodic" équation 9	$k(\theta_{ijk}) = 1585.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $n = 4$
Mo-S-Mo déformation d'angle	"three-term Fourier Potential" équation 8	$k(\theta_{ijk}) = 1010.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_o = 81.64^\circ$

**Tableau 2 :** Modélisation des interactions liantes dans MoS<sub>2</sub>

D'une manière analogue, les constantes de force et valeurs à l'équilibre des angles et longueurs de liaison utilisées dans le champ de force développé pour la modélisation de l'alumine- $\gamma$  sont regroupées dans le tableau 3. Les interactions non-liantes sont représentées par une composante électrostatique (équation 5) et une composante de van der Waals décrite par une expression de type Lennard-Jones 12-6 (équation 10). Les charges relatives moyennes des

atomes utilisés dans les différents modèles, leur diamètre ( $\rho_{ij}$ ) et leur énergie ( $\epsilon_i$ ) atomiques de van der Waals sont regroupés dans le tableau 4.

Forces	Fonctions potentiel	paramètres à l'équilibre
<b>Al<sub>O</sub>-O</b> élongation	harmonique équation 2	$k(r_{ij}) = 1485.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $r_o = 1.975 \text{ \AA}$
<b>Al<sub>T</sub>-O</b> élongation	harmonique équation 2	$k(r_{ij}) = 2288.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $r_o = 1.71 \text{ \AA}$
<b>O-Al<sub>O</sub>-O</b> déformation d'angle	"cosine-periodic" équation 9	$k(\theta_{ijk}) = 1024.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $n = 4$
<b>O-Al<sub>T</sub>-O</b> déformation d'angle	"three-term Fourier Potential" équation 8	$k(\theta_{ijk}) = 686.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_o = 109.47^\circ$
<b>Al<sub>O</sub>-O-Al<sub>O</sub></b> déformation d'angle	"three-term Fourier Potential" équation 8	$k(\theta_{ijk}) = 1024.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_o = 90^\circ$
<b>Al<sub>T</sub>-O-Al<sub>O</sub></b> déformation d'angle	"three-term Fourier Potential" équation 8	$k(\theta_{ijk}) = 576.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_o = 125.3^\circ$

**Tableau 3** : Modélisation des interactions liantes dans l'alumine- $\gamma$

atomes	$\epsilon_i / \text{kJ mol}^{-1}$	$\rho_{ii} / \text{\AA}$	$Q_i / (e)$
Mo	0.844	5.388	0.18
S	1.877	3.694	-0.09
Al	1.296	4.390	1.2 *
Si	1.296	4.270	1.6 *
O	0.401	3.405	-0.8 *

**Tableau 4** : Paramètres atomiques utilisés pour modéliser les interactions non-liantes

\* valeurs moyennes des charges calculées par l'algorithme QEq [55]

## II-5) Le logiciel et les algorithmes utilisés en mécanique moléculaire

L'ensemble des calculs de modélisation moléculaire a été effectué à l'aide du programme Cerius<sup>2</sup> de Molecular Simulation Incorporated implanté sur une station de travail Silicon Graphics Indigo dotée d'un processeur R4000. Au sein de ce logiciel, différents algorithmes sont adaptés à la définition du champ de force, à l'évaluation des charges du système (QEq), à l'atténuation des forces au-delà d'une certaine distance (méthode d'extinction de Spline) ainsi qu'à la minimisation de l'énergie globale du système. Ces algorithmes sont brièvement exposés dans les trois sous-paragraphes suivants.

### II-5a) Équilibrage des charges

L'attribution des charges atomiques dans un modèle peut être primordiale dans la détermination correcte de l'énergie d'une structure. Pour de petites molécules, les charges sont parfois obtenues par des calculs ab initio ou semi-empiriques et introduites dans le programme de modélisation moléculaire. Si la distribution des charges est généralement disponible pour quelques molécules organiques, il n'y a pas d'approche systématique pour l'estimation des charges dans un système inorganique tel que les zéolithes, argiles ou céramiques. Quant à l'estimation des charges dans les polymères ou autres systèmes organiques de grande dimension, elle demeure souvent incertaine.

En mécanique moléculaire, il est fréquent d'utiliser des charges atomiques fixes ne permettant pas le réajustement de ces charges en fonction de l'environnement électrostatique. Cependant, un potentiel chimique atomique a été développé par Rappé et al. [55] en utilisant les potentiels expérimentaux d'ionisation, les affinités électroniques, les rayons atomiques ainsi que les effets d'écran entre charges. Cet algorithme d'équilibrage des charges (QEq) permet en l'occurrence aux charges atomiques d'inclure les variations dues au champ électrostatique

environnant. Il fournit une excellente évaluation des charges, lesquelles peuvent être aisément comparées à celles obtenues à partir des moments dipolaires expérimentaux ou issues de calculs ab initio. La prédiction des charges pour les polymères, céramiques, semi-conducteurs ou autres systèmes biologiques peut alors être réalisée.

Cette méthode permettant la détermination de la distribution des charges en fonction de la géométrie et des paramètres atomiques du modèle est donc mise à profit dans l'attribution des charges aux atomes du support choisi comme modèle.

### II-5b) Interaction à longue distance

La façon de traiter les interactions non-liantes à longue distance est un facteur important dans la détermination de la validité de la méthode et du temps de calcul nécessaire à l'évaluation de l'énergie. Les résultats les plus probants sont obtenus pour l'inclusion dans les calculs de toutes les interactions non-liantes. Toutefois le nombre de ces interactions croît avec le carré du nombre d'atomes, ne rendant les calculs réalisables que pour un nombre fini d'atomes dans le système. Ces exigences de calcul peuvent être réduites par restriction des interactions non-liantes aux paires d'atomes incluses dans un domaine fini de l'espace. Le rayon de coupure de cet espace de calcul doit être choisi de sorte que les interactions exclues soient négligeables. Trois méthodes sont disponibles pour restreindre le nombre de calculs : la méthode directe, la méthode d'extinction de Spline et la méthode de sommation d'Ewald.

Avec la méthode directe, les interactions au-delà du rayon de coupure de l'espace de calcul sont purement ignorées. Cette méthode peut donc conduire à des discontinuités brutales en énergie et nécessite des durées de calcul particulièrement longues pour des rayons de coupure choisis relativement grands. La méthode de Spline et la méthode de sommation d'Ewald ont été développées pour résoudre ces difficultés.

Le calcul des interactions non-liantes dans un système périodique peut être réalisé par utilisation de la méthode de sommation d'Ewald décrite par Karasawa et al. [56]. Dans cette méthode, les interactions non-liantes sont calculées dans l'espace direct pour des distances d'interaction entre atomes inférieures au rayon de coupure ( $r_c$ ) et dans l'espace réciproque pour toute distance d'interaction supérieure à  $r_c$ . Cette méthode considère ainsi tout l'espace en sommant les interactions dans l'espace direct et dans l'espace réciproque, permettant ainsi une convergence plus rapide. Cependant les calculs effectués sur un système non périodique ne peuvent pas employer une telle méthode.

Reste donc à notre disposition la méthode de Spline où le problème de discontinuité de l'énergie est résolu en multipliant chaque interaction par une fonction de Spline (équation 11). Cette dernière atténue progressivement les interactions de telle sorte que les forces soient nulles aux limites de l'espace de calcul (Figure 3). Au lieu d'utiliser un seul rayon de coupure de l'espace de calcul comme la méthode directe, deux paramètres sont mis en jeu dans la présente méthode. Le premier détermine la distance (Spline on) à partir de laquelle la fonction de Spline est appliquée, le second définit la distance (Spline off) au-delà de laquelle les interactions sont ignorées. L'utilisation de rayons de coupure plus petits par rapport à la méthode directe permet une réduction des durées de calcul pour l'obtention de résultats équivalents.

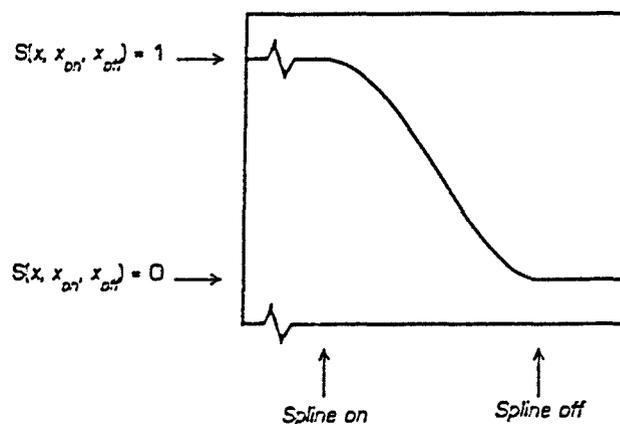


Figure 3 : Atténuation progressive des interactions dans l'espace de Spline

$$\begin{aligned}
 S(x, x_{on}, x_{off}) &= 1 && \text{si } x \leq x_{on} && \text{[équation 11]} \\
 S(x, x_{on}, x_{off}) &= 0 && \text{si } x \geq x_{off} \\
 S(x, x_{on}, x_{off}) &= \left[ (x_{off} + 2x - 3x_{on})(x_{off} - x_{on})^2 \right] / \left[ (x_{off} - x_{on})^3 \right] && \text{si } x_{on} \leq x \leq x_{off}
 \end{aligned}$$

avec  $x = r_{ij}^2$ , carré de la distance entre les atomes I et J ;  $x_{on} = r_{on}^2$ ,  $x_{off} = r_{off}^2$  où  $r_{on}$  et  $r_{off}$  sont les paramètres définissant le domaine spatial dans lequel est appliquée l'extinction de Spline.

### II-5c) Algorithme de minimisation

Au cours de la minimisation de l'énergie d'une structure, les coordonnées atomiques et les paramètres de maille (pour une structure périodique) sont ajustés par pas successifs. Cette énergie est calculée en fonction de l'expression numérique définie par le champ de force et l'algorithme du gradient conjugué [14] est utilisé dans la minimisation progressive de l'énergie par optimisation de la structure. Le gradient de l'énergie calculée ainsi que les gradients obtenus aux pas de minimisation précédents sont employés pour définir la géométrie du modèle au pas d'optimisation suivant. Cet algorithme du gradient conjugué permet d'atteindre le critère de convergence plus rapidement que la méthode de minimisation "steepest descent method" en s'approchant de plus en plus près du minimum d'énergie (Figure 4a, 4b).

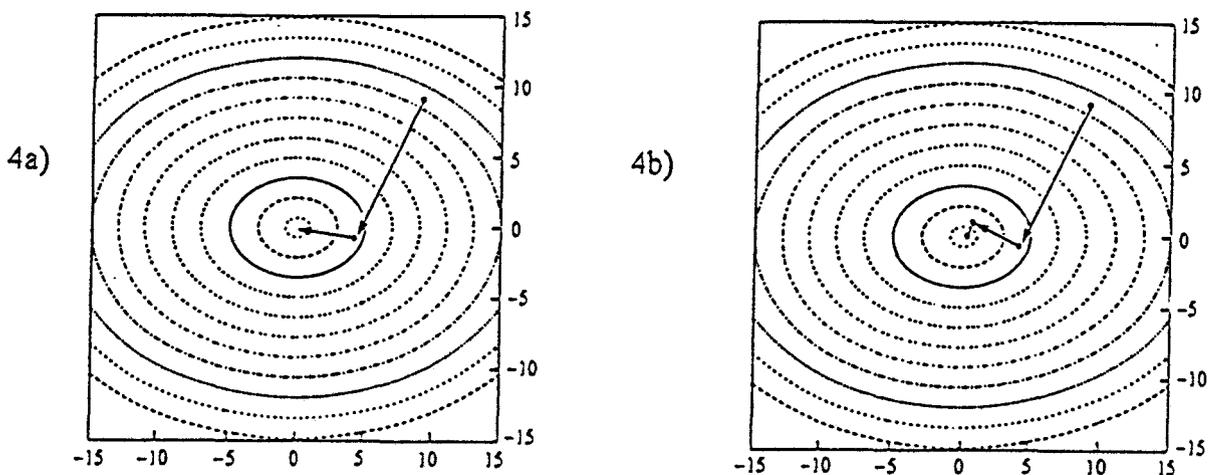


Figure 4 : Comparaison des algorithmes du gradient conjugué (4a) et de la méthode "steepest descent method" (4b) appliqués à la fonction  $x^2 + 2y^2$

Il est toutefois nécessaire de déterminer le point de convergence de ce calcul de minimisation d'énergie. Une stratégie simple est d'enregistrer l'énergie d'une itération à une autre et de s'arrêter quand la différence d'énergie entre pas successifs devient inférieure à un certain seuil. Une autre méthode consiste à enregistrer les changements des coordonnées atomiques et de s'arrêter lorsque la différence entre les configurations successives est assez faible. Une troisième méthode, retenue dans le logiciel utilisé, consiste à calculer la valeur du RMS (root-mean square gradient) dont le carré est obtenu par sommation des rapports des gradients en énergie élevés au carré sur le nombre de degrés de liberté et d'interrompre l'algorithme de minimisation pour des valeurs du RMS inférieures à  $10^{-3}$  kcal mol<sup>-1</sup>.

### III) LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

#### III-1) Historique

Le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) stipulant qu'un système électronique peut s'exprimer en fonction de sa densité date de la même période que la théorie de la mécanique quantique et remonte aux travaux de Thomas, Fermi, Dirac et Wigner dans les années 30 [57-60]. Vingt ans plus tard, la méthode  $X_\alpha$  fut un des premiers algorithmes de DFT applicable aux systèmes comportant plusieurs atomes ; elle connut un essor important suite aux travaux de Slater [61]. Une preuve formelle que toutes les propriétés fondamentales d'un système électronique sont fonction de la densité de charge n'a été établie qu'en 1964 par Hohenberg et Kohn [62].

Durant les trois dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue la méthode de choix des physiciens pour déterminer la structure électronique des solides, modéliser les surfaces et étudier les défauts de structure. Plus récemment, les chimistes l'utilisent aussi de manière intense en tant que telle ou conjointe à d'autres méthodes [63-65]. Les premières applications moléculaires furent toutefois entachées par des incertitudes numériques ; elles utilisaient des techniques numériques d'ondes diffuses appropriées à l'état solide [66-67] et inadaptées à la description des molécules de dimension finie. A partir des années 70, différentes bases d'orbitales atomiques combinées à des techniques d'intégration numérique permirent de traiter le problème d'échange et de corrélation. De ce fait, à compter des années 80, des technologies informatiques adéquates se mirent en place pour des calculs par DFT appliqués à la chimie [68-70].

### III-2) Description de la méthode

Suite à ce rappel historique, les principes fondamentaux de la DFT peuvent être exposés avec l'aide des principales références [64, 65, 71-72]. Depuis son apparition, cette théorie est devenue de plus en plus utile dans la compréhension et le calcul de la densité électronique et de l'énergie d'une molécule, d'une cristallite, d'un solide ou n'importe quel autre système constitué de noyaux et d'électrons. C'est une approche différente et complémentaire des méthodes traditionnelles de mécanique quantique fondées sur des fonctions d'onde à plusieurs électrons.

Dans cette représentation, les interactions électroniques des systèmes à N électrons, dans l'hypothèse non relativiste, s'expriment à l'aide d'un Hamiltonien (équation 12),

$$H = T + V + U \quad \text{[équation 12]}$$

où, exprimés en unité atomique, les opérateurs T, U, et V sont définis dans l'équation 13.

$$T = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2, \quad V = \sum_j v(r_j), \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{[équation 13]}$$

Le point de départ de la DFT repose sur le simple théorème de Hohenberg et Kohn [62] stipulant que le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé de manière unique par la connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$  de l'état fondamental du système. Comme la densité électronique  $\rho(r)$  définit également le nombre N d'électrons du système par intégration sur tout l'espace (équation 14), la globalité de l'Hamiltonien H et par conséquent toutes les propriétés qui en découlent sont déterminées en fonction de la densité électronique.

$$\int \rho(r) dr = N \quad \text{[équation 14]}$$

Les exemples en sont la fonction d'onde  $\Psi (r_1, \dots , r_N)$  d'un système à N électrons dans son état fondamental, la polarisabilité, les énergies d'excitation aux différents niveaux, les constantes de force de vibration et les surfaces d'énergie potentielle pour les réactions chimiques. Grâce à ce théorème, l'énergie qui est une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$  peut s'écrire pour un potentiel externe  $v(r)$  suivant l'équation 15,

$$E_{v(r)} [\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad \text{[équation 15]}$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi (\rho(r)) | T + U | \psi (\rho(r)) \rangle \quad \text{[équation 16]}$$

où  $F[\rho(r)]$  définie par l'équation 16 est une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ .

Suivant le principe variationnel on peut donc écrire :

$$E_{v(r)} [\rho(r)] \geq E_{v(r)} [\rho_o(r)] = E \quad \text{[équation 17]}$$

où  $\rho_o(r)$  et  $E$  sont respectivement la densité électronique et l'énergie du système dans son état fondamental. L'égalité de l'équation 17 est obtenue uniquement pour  $\rho(r) = \rho_o(r)$ . Par simple approximation de l'énergie  $F[\rho(r)]$ , on peut aisément retrouver l'approximation de Thomas-Fermi et toutes ses conséquences. Toutefois, une approche différente proposée par Kohn et Sham [73] s'est avérée plus utile dans la plupart des cas. Elle consiste à extraire de  $F[\rho(r)]$  les contributions essentielles et minoritaires en écrivant  $F[\rho(r)]$  selon l'équation 18 :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{[équation 18]}$$

où  $T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique des N électrons indépendants du système, avec une densité  $\rho(r)$  et le terme suivant est l'expression classique de l'énergie d'interaction coulombienne entre

électrons. Quant au terme restant  $E_{xc}[\rho(r)]$ , il correspond à l'énergie d'échange et de corrélation.

Si cette énergie  $E_{xc}$  était ignorée, le contenu physique de la DFT serait identique à celui obtenu par l'approximation d'Hartree. Il n'est donc pas surprenant que l'équation d'Euler-Lagrange associée au fait que l'énergie  $E_{v(r)}[\rho]$  doit être stationnaire par rapport à un changement infinitésimal de la densité  $\rho(r)$  puisse être transformée en une série d'équations qui peuvent être résolues de manière itérative (SCF). Elles sont appelées équations de Kohn-Sham (équations 19a, b, c).

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) - \epsilon_j \right) \phi_j = 0 \quad \text{[équation 19a]}$$

$$\text{avec } \rho(r) = \sum_{j=1}^n |\phi_j(r)|^2 \quad \text{[équation 19b]}$$

$$\text{et } v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{[équation 19c]}$$

Ces équations de Kohn-Sham diffèrent des équations d'Hartree-Fock par la simple inclusion du potentiel d'échange et de corrélation  $v_{xc}(r)$ . Les équations locales 19a, b et c doivent être résolues de manière itérative (SCF), comme les équations d'Hartree-Fock, en calculant  $v_{xc}$  à chaque pas par dérivation de l'énergie  $E_{xc}[\rho(r)]$  (équation 19c) judicieusement approximée. Comparée à la résolution des équations d'Hartree-Fock, la résolution des équations de Kohn-Sham est beaucoup moins exigeante en temps et capacité de calcul. De plus il est à noter que les équations de Kohn-Sham demeurent exactes à condition d'utiliser une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  exacte (équation 19c). En d'autres termes, la seule erreur dans cette théorie provient des approximations de l'énergie  $E_{xc}$ .

L'énergie de l'état fondamental est donnée par l'équation 20 où les énergies  $\epsilon_j$  et densité  $\rho$  sont des quantités d'auto-corrélation.

$$E = \sum_j \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{[équation 20]}$$

Afin de rendre cette théorie applicable, une approximation correcte de l'énergie d'échange et de corrélation s'avère nécessaire. La plus simple d'entre elles et de surcroît la plus facile à mettre en œuvre est l'approximation locale de la densité (LDA) selon l'équation 21 où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule unitaire d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$  [73, 75].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{[équation 21]}$$

Cette quantité est connue avec une grande précision, de l'ordre de 0.1%. L'approximation locale de la densité fournit des résultats exploitables pour la plupart des applications physiques et chimiques. De plus les orbitales de Kohn-Sham dans l'approximation locale de la densité sont très proches des orbitales d'Hartree-Fock.

Un niveau supérieur d'approximation [76-78] consiste en l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon l'équation 22 dans laquelle  $f$  est une fonction judicieusement choisie dépendant des variables : densité électronique et valeur absolue du gradient de cette densité  $\rho$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla[\rho(\mathbf{r})]|) d\mathbf{r} \quad \text{[équation 22]}$$

Une fonction  $f$  du type de l'équation 23 a été largement étudiée [79]. Elle utilise une correction du gradient au plus petit ordre.

$$f = \beta \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad \text{[équation 23]}$$

Elle n'a cependant pas apporté de grandes améliorations dans le domaine de la chimie et par conséquent est peu mentionnée dans la littérature [80]. Toutefois, une simple modification [81] de l'équation 23 permet à la DFT d'obtenir d'excellentes énergies de liaison pour des molécules homonucléaires diatomiques composées d'atomes des première et seconde lignes du tableau périodique. Dans ces calculs, le terme relatif à l'énergie d'échange et de corrélation fut amélioré de manière très significative [81].

### **III-3) Le logiciel utilisant la fonctionnelle de la densité**

Tous les calculs présentés dans ce travail et utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité ont été effectués à l'aide du programme ADF (Amsterdam Density Functional) version 2.0.1 [82] implanté sur une station de travail Silicon Graphics Indigo<sup>2</sup> dotée d'un processeur R4400. Toutes les références de durée des calculs seront rapportées à l'usage monotâche de ce processeur. ADF est un programme écrit en Fortran pour des calculs sur des systèmes polyatomiques. Il peut être utilisé pour l'étude des différents systèmes dans le cadre de la spectroscopie moléculaire, de la chimie organique ou inorganique, de la cristallographie ou de la chimie pharmacologique.

La base de ce programme est l'approche de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de densité. L'approximation locale de la densité (LDA) est définie par les formules de Vosko et al. [83] qui consistent en une paramétrisation du gaz uniforme d'électrons auxquelles une correction proposée par Stoll et al. [84] est apportée. Différentes corrections non-locales du gradient (GGA) peuvent être choisies optionnellement [76, 78, 85-86] ; mais plus exigeantes

en capacité de calcul, ces dernières sont uniquement appliquées en fin de la procédure itérative (Post-SCF) de résolution des équations de Kohn-Sham.

Dans le programme ADF, toute molécule est composée de fragments, en l'occurrence les atomes la constituant, et l'énergie des liaisons du système aussi appelée énergie liante est calculée par différence de l'énergie totale de la molécule et de l'énergie interne de chacun des atomes qu'elle contient. Le calcul de l'énergie liante de cette molécule est réalisé en trois étapes. Chaque atome est dans un premier temps considéré indépendant dans la molécule, créant une interaction électrostatique de type Coulomb entre sa densité de charge non perturbée et le champ électrostatique induit par les autres atomes. Dans une seconde étape, le principe d'exclusion de Pauli est appliqué ; l'énergie répulsive correspondante est évaluée et est appelée répulsion de Pauli. La combinaison des répulsions de Pauli et des interactions électrostatiques constituent alors les interactions stériques. Dans une troisième phase, la relaxation SCF est finalement imposée à la molécule avec la contribution qui en découle sur l'énergie des liaisons du système. Deux catégories d'énergies liantes fournies par le programme ADF sont relevées dans ce travail : les énergies liantes LDA calculées suivant l'approximation locale de la densité [83, 84] et les énergies liantes NL-P incluant la contribution non-locale et post-SCF d'échange et de corrélation de type Becke Perdew [76, 85].

D'un point de vue technique, la réalisation de ce programme est fondée sur un algorithme d'intégration numérique optimal pour l'évaluation des éléments de la matrice de l'opérateur de Fock et pour la détermination de la densité de charge. Le programme ADF utilise des fonctions d'onde de type Slater (STO) comme base ; aussi, différentes bases sont disponibles pour chaque élément du tableau périodique. Quant au potentiel de Coulomb, il est évalué par un ajustement adéquat de la densité de charge centrée sur chaque atome ; les fonctions d'ajustement sont incluses dans les différentes bases disponibles.

Afin de réduire les temps de calcul, seule une fraction des électrons de chaque élément peut être mise en jeu grâce à l'application de pseudo-potentiels. Le fait de geler les électrons des couches internes permet ainsi d'accroître l'efficacité du programme. Par ailleurs, l'usage de la plupart des groupes de symétrie disponibles permet également de réduire conjointement la durée et l'espace disque nécessaire à la bonne réalisation des calculs au moyen du programme ADF.

### III-3a) Les bases d'orbitales atomiques disponibles et utilisées

Le programme ADF est doté d'une base de données permettant de représenter la plupart des atomes du tableau périodique. Les fonctions utilisées sont habituellement connues sous l'appellation "Slater Type Orbitals" (STO). Une telle fonction est composée d'une partie exponentielle et d'un pré-facteur polynomial. Une base peut donc être caractérisée par sa taille (simple, double, triple-zêta avec ou non un terme de polarisation) et par son niveau d'approximation en terme d'électrons de cœur gelés (pseudo-potentiels). Cinq de ces bases sont disponibles et classées par qualité (et taille) croissante.

La base minimale, "simple-zêta" (SZ) est la base standard STO-3G où tous les électrons des couches internes sont gelés. La suivante correspond à une base de type "double-zêta" (DZ) sans terme de polarisation où différentes couches électroniques internes peuvent être choisies comme gelées. La troisième base, "double-zêta polarisée" (DZP) dérive de la base DZ par ajout d'un terme de polarisation pour les éléments précédant l'argon dans le tableau périodique et ceux de la quatrième ligne du tableau compris entre le gallium et le krypton ; les fonctions de polarisation ne sont pas à ce jour disponibles pour les autres atomes. Quant aux bases TZ et TZP, elles correspondent aux bases de type "triple-zêta" respectivement avec ou sans terme de polarisation.

Les différentes bases d'orbitales atomiques utilisées au cours de nos calculs de modélisation par la méthode de la fonctionnelle de la densité sont répertoriées dans le tableau 5 pour chacun des atomes mis en jeu. Dans ce tableau, la configuration électronique de chaque atome spécifie les électrons de cœur considérés comme gelés dans les calculs, ils sont référencés entre parenthèse. Chaque atome est alors désigné par une notation simple telle que "Mo.3d" pour un atome de molybdène dont tous les électrons internes y compris à la couche "3d" sont considérés comme gelés.

atome	désignation	base	configuration électronique
Mo	Mo.3d	DZ	( [Ar] 3d <sup>10</sup> ) 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
S	S.2p	DZ, DZP	( [Ne] ) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Al	Al.2p	SZ, DZ, DZP, TZ, TZP	( [Ne] ) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Si	Si.2p	SZ, DZ, DZP, TZ, TZP	( [Ne] ) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
O	O.1s	SZ, DZ, DZP, TZ, TZP	( 1s <sup>2</sup> ) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
C	C.1s	DZP	( 1s <sup>2</sup> ) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
H	H	SZ, DZ, DZP, TZ, TZP	1s <sup>1</sup>
Co	Co.2p	DZ	( [Ne] ) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>

**Tableau 5 :** Désignation des atomes utilisés, de la base choisie et des électrons de cœur gelés

### III-3b) Optimisation de la géométrie

Les positions atomiques choisies comme données numériques dans la procédure d'optimisation géométrique peuvent s'exprimer en fonction des coordonnées internes ou cartésiennes de la structure modélisée. Pour des raisons pratiques de reconstruction des modèles à l'aide d'une interface graphique, les coordonnées cartésiennes sont préférées dans nos calculs.

Dans cette procédure d'optimisation de la géométrie des modèles, les coordonnées atomiques varient dans le but de trouver un minimum local d'énergie. Toutes les coordonnées peuvent être relaxées simultanément ou une partie d'entre elles peuvent conserver leur position initiale. L'optimisation géométrique mise en œuvre dans le programme ADF est basée sur une approche de type Newton [87-88] calculant les changements de la géométrie de sorte que toutes les dérivées spatiales de l'énergie s'annulent. Dans le programme ADF, cette procédure est combinée avec la méthode DIIS (Direct Inversion in the Iterative Subspace) [89].

Un nombre maximal d'itérations est imposé dans l'optimisation de la géométrie des modèles rendant compte de l'absence de convergence de la structure. Alternativement la convergence est atteinte lorsque les paramètres tels que l'énergie, les gradients cartésiens et l'incertitude estimée des coordonnées sont inférieurs aux critères préalablement définis. Les seuils de convergence peuvent être spécifiés individuellement ou par défaut. Dans ce dernier cas de figure, la géométrie d'une structure est considérée comme optimale pour une différence d'énergie inférieure à  $10^{-3}$  Hartree, soit  $2.7 \cdot 10^{-2}$  eV ou  $2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , et des gradients inférieurs à  $10^{-2}$  Hartree  $\text{\AA}^{-1}$ , soit  $2.7 \cdot 10^{-1}$  eV  $\text{\AA}^{-1}$ .

#### IV) BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 465
- [2] F.H. Westheimer and J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 733
- [3] F.H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 252
- [4] E.J. Corey and J.C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2620
- [5] E.L. Eiliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal and G.A. Morrison, 'Conformational Analysis', Wiley, 1965
- [6] R.A. Scott and H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3054
- [7] S. Lifson and A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 5116
- [8] M. Bixon and S. Lifson, *Tetrahedron*, 1967, 769
- [9] J.R. Golligly and C.J. Hawkins, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 576
- [10] J.R. Golligly and C.J. Hawkins, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 156
- [11] D.B. Boyd and K.B. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.*, 1982, **59**, 269
- [12] U. Burkert and N.L. Allinger, 'Molecular Mechanics', ACS Monograph No. 177, American Chemical Society, 1982
- [13] G.R. Brubaker and D.W. Jonhson, *Coord Chem. Rev.*, 1984, **53**, 1
- [14] R. Fletcher and C.M. Reeves, *Comput. J.*, 1964, **7**, 149
- [15] K.B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1070
- [16] R.H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 2574
- [17] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan and M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, 1983, **4**, 187
- [18] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, G. Ghio, G. Alagona, S. Profeta and P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 765
- [19] J.T. Sprague, J.C. Tai, Y. Yuh and N.L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 581

- [20] J.E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.*, 1931, **43**, 461
- [21] D.A. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 435
- [22] S.L. Mayo, B.D. Olafson and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897
- [23] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III and W.M. Skiff,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024
- [24] J. Joffre, D.A. Lerner and P. Geneste, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 1984, **93**, 831
- [25] J. Joffre, P. Geneste and D.A. Lerner, *J. Catal.*, 1986, **97**, 543
- [26] M.C. Zonneville, R. Hoffmann and S. Harris, *Surf. Sci.*, 1988, **199**, 320
- [27] C. Rong and X. Qin, *J. Mol. Catal.*, 1991, **64**, 321
- [28] R. Pis Diez and A.H. Jubert, *J. Mol. Catal.*, 1992, **73**, 65
- [29] R. Pis Diez and A.H. Jubert, *J. Mol. Catal.*, 1993, **83**, 219
- [30] M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell and S. Kasztelan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*,  
1990, **86**(4), 697
- [31] T.M. Brunier, M.G.B. Drew and P.C.H. Mitchell, *Mol. Simul.*, 1992, **9**, 143
- [32] T.M. Brunier, M.G.B. Drew and P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,  
1992, **88**(21), 3225
- [33] T.J. Wieting, *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, 4286
- [34] R.M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 2128  
R.M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 710
- [35] M.A. Zhong-Xin and D.A.I. Shu-Shan, *Acta Chim. Sinica*, 1989, **3**, 201
- [36] N.L. Allinger and Y.H. Yuh, MM2(77) program, "Molecular Mechanics", QCPE 395,  
Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Indiana, U.S.A. (1977)
- [37] B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 211, 220
- [38] H. Knötzinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev.*, 1978, **17**, 31

- [39] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, E. Kotomin and V.R. Saunders, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **140**, 120
- [40] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando and M. Causa, *Mol. Phys.*, 1992, **72**, 267
- [41] R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa and C. Pisani, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **48**, 385
- [42] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Surf. Sci.*, 1989, **215**, 259
- [43] A.P. Borasy, B. Silvi, M. Allavena and P. Nortier, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13189
- [44] H. Kawakami and S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1985, **81**, 1117
- [45] H. Kawakami and S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1986, **82**, 1385
- [46] J. Thomson, G. Webb, B.C. Webster and J.M. Winfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**(1), 155
- [47] M.B. Fleisher, L.O. Golender and M.V. Shimanskaya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**(5), 745
- [48] A.B. Anderson and S.F. Jen, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(20), 7792
- [49] S. Blonski and S.H. Garofalini, *Surf. Sci.*, 1993, **295**, 263
- [50] S. Blonski and S.H. Garofalini, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(6), 2201
- [51] L.J. Alvarez, J.F. Sanz, M.J. Capitan and J.A. Odriozola, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**(56), 463
- [52] L.J. Alvarez, L.E. Leon, J.F. Sanz, M.J. Capitan and J.A. Odriozola, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(4), 2561
- [53] L.J. Alvarez, L.E. Leon, J.F. Sanz, M.J. Capitan and J.A. Odriozola, *Surf. Sci.*, 1995, **322**, 185
- [54] L.J. Alvarez, L.E. Leon, J.F. Sanz, M.J. Capitan and J.A. Odriozola, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(51), 17872
- [55] A.K. Rappé and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3358
- [56] N. Karasawa and W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(21), 7320

- [57] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, **23**, 542
- [58] E. Fermi, *Z. Phys.*, 1928, **48**, 73
- [59] P.A.M. Dirac, *Cambridge Philos. Soc.*, 1930, **26**, 376
- [60] E.P. Wigner, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 1002
- [61] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385
- [62] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, **136**, 864
- [63] R.G. Parr, *Annual Rev. Phys. Chem.*, 1983, **34**, 631
- [64] R.G. Parr and W. Yang, 'Density Functional Theory of Atoms and Molecules', Oxford University Press, New York, 1989
- [65] R.M. Dreizler and E.K.V. Gross, 'Density Functional Theory', Springer, Berlin, 1990
- [66] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, 1972, **6**, 1
- [67] K.H. Jonhson, *Adv. Quantum Chem.*, 1973, **7**, 143
- [68] E.J. Baerends and P. Ros, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 1978, **12**, 169
- [69] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly and J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 3396, 4993
- [70] B. Delley and D.E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1949
- [71] W. Kohn, A.D. Becke and R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 12974
- [72] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 651
- [73] W. Kohn and L. Sham, *J. Phys. Rev.A*, 1965, **140**, 1133
- [74] W. Kohn and P. Vashita, 'Theory of Inhomogeneous Electron Gas', Lundquist and March ed., New York, 1983, 79
- [75] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B, Condensed Matter*, 1981, **23**, 5048
- [76] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098
- [77] J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 1665
- [78] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8800

- [79] L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, 1984, **30**, 2223 et références incluses
- [80] A.D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.*, 1985, **27**, 585
- [81] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 4524
- [82] G. te Velde, 'Amsterdam Density Functional, user's guide', 1995,  
Scientific Computing & Modelling, Theoretical Chemistry,  
Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands.
- [83] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200
- [84] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou and H. Preuss, *Theoret. Chem. Acta*, 1978, **49**, 143
- [85] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8822
- [86] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(11), 6671
- [87] L. Versluis, 'The determination of Molecular structures by the HFS method',  
PhD thesis, Chemistry, University of Calgary, 1989, Calgary, Alberta
- [88] L. Fan and T. Ziegler, *J. Chem Phys.*, 1991, **95**, 7401
- [89] T.H. Fisher and J. Almlöf, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9768

## *III<sup>ème</sup> PARTIE*

### *MODÉLISATION DES INTERACTIONS NON-LIANTES ENTRE DES CRISTALLITES DE MoS<sub>2</sub> ET DIFFÉRENTES SURFACES D'ALUMINE- $\gamma$ OU DE SILICE PAR MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE*

Ce chapitre a donné lieu à deux publications :

**Philippe Faye, Edmond Payen, Daniel Bougeard**

Molecular mechanics study of the interactions of molybdenum disulfide layers with a  $\gamma$ -alumina support in hydrotreating catalysts.

*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**(13), 2437-2443

**Philippe Faye, Edmond Payen, Daniel Bougeard**

Molecular mechanics modelling of the interactions between MoS<sub>2</sub> layers and alumina or silica support

*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **106**, 281-292

## I) INTRODUCTION

Dans cette première approche, les interactions non-liantes entre feuillet de sulfure de molybdène et support de type oxyde (alumine- $\gamma$  ou silice) sont modélisées par des calculs de mécanique moléculaire utilisant les champs de force précédemment définis. Un empilement de feuillets, dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle des cristallites observables par microscopie électronique [1-5], supporté par une surface d'alumine ou de silice pourra ainsi être modélisé.

La structure du sulfure de molybdène isolé est initialement relaxée dans le but de valider le champ de force utilisé et de comparer la stabilité relative des plans exposés en bordure du modèle. Durant ces essais préliminaires, l'influence sur l'énergie du système de l'empilement de plusieurs feuillets de  $\text{MoS}_2$  non supportés, caractéristique de la phase active en hydrodésulfuration, est également envisagé. Par la suite, une surface d'alumine- $\gamma$  dont l'aire est choisie supérieure à celle du plan de base des feuillets de  $\text{MoS}_2$  est modélisée par mécanique moléculaire et une évaluation de l'énergie des systèmes comportant un à trois feuillets de  $\text{MoS}_2$  supportés par différents plans de surface de l'alumine- $\gamma$  est réalisée point par point en fonction des paramètres à l'interface. Cette étude devrait permettre d'apprécier l'influence de l'empilement des feuillets sur l'orientation des cristallites de  $\text{MoS}_2$  à la surface du support.

Une étude similaire est ensuite réalisée avec des cristallites identiques de  $\text{MoS}_2$  supportées par la silice idéalement modélisée par deux espèces polymorphes : le quartz- $\beta$  et la cristobalite- $\beta$ . De ces résultats de mécanique moléculaire, une comparaison de l'effet des différents plans de surface des supports étudiés sur l'orientation et sur la dispersion des feuillets de  $\text{MoS}_2$  est établie en fonction de la nature du support. Cette comparaison sera confrontée aux données expérimentales disponibles et relatives à la stabilité et l'activité du sulfure de molybdène supporté par l'alumine- $\gamma$  ou la silice [6-10].

## II) MODÉLISATION DE LA PHASE ACTIVE MoS<sub>2</sub>

Dans cette première étape, la validité du champ de force est testée sur un cristal de structure hexagonale du sulfure de molybdène (Chapitre 1, Figure 11, page 20) puis des cristallites de MoS<sub>2</sub> composées d'un à trois feuillets et présentant les plans (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) comme arêtes principales sont modélisées en l'absence de support. Les plaquettes isolées rectangulaires contenant chacune 117 atomes dont 39 de molybdène et respectivement tronquées selon les plans (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) perpendiculaires au plan de base sont relaxées et leur énergie interne calculée. La géométrie de deux plaquettes est également optimisée, permettant ainsi de déduire l'énergie optimale d'interaction entre deux plaquettes contiguës de taille identique. De manière analogue, l'étude est étendue au cas des cristallites comportant trois feuillets.

### II-1) Validation du champ de force

#### II-1a) Modélisation d'un cristal de MoS<sub>2</sub> de structure hexagonale

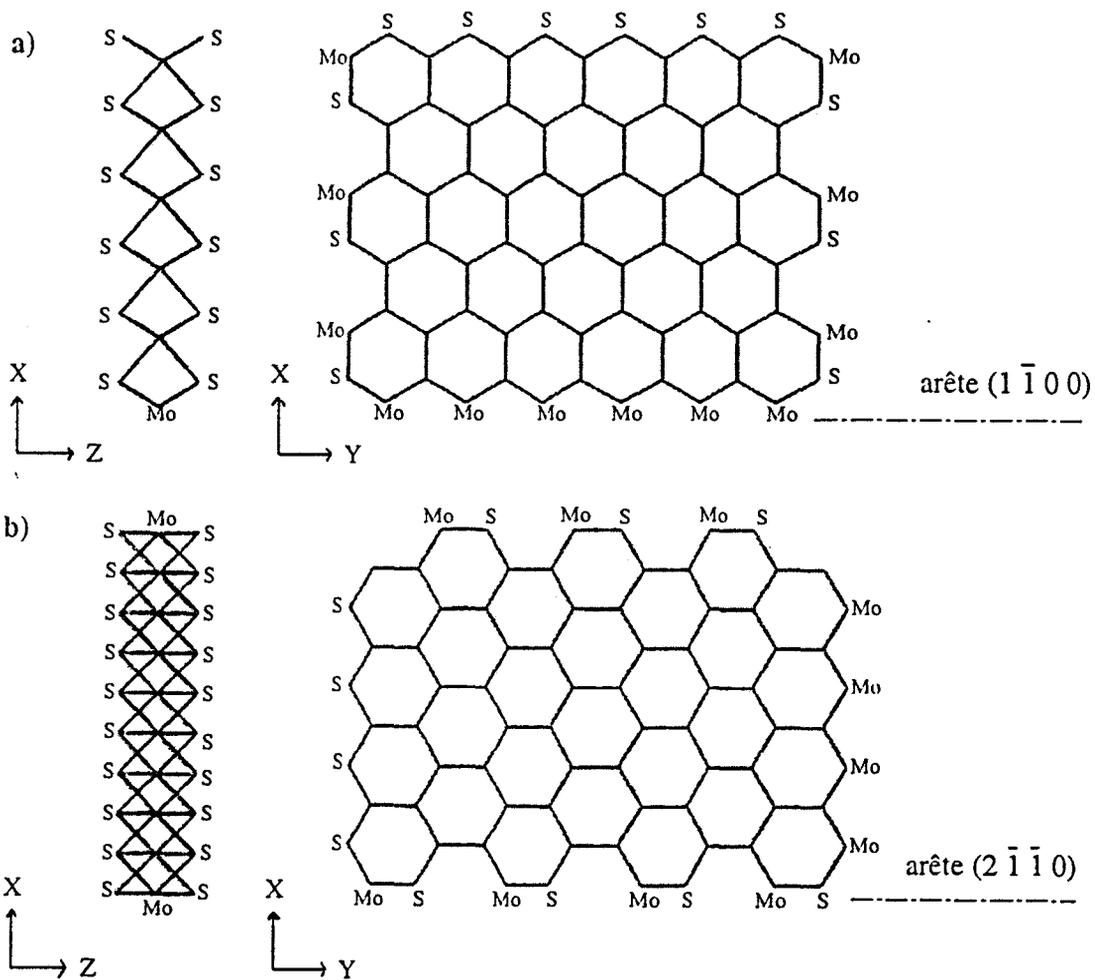
Les premiers calculs de mécanique moléculaire sont réalisés à partir de la maille élémentaire hexagonale du sulfure de molybdène en conservant la périodicité du modèle. Les interactions non-liantes à longue distance telles que les forces électrostatiques de Coulomb ou les forces de van der Waals sont calculées dans un domaine suffisamment grand en appliquant la méthode de Spline entre les rayons de coupure inférieur (20 Å) et supérieur (30 Å), valeurs obtenues après quelques essais successifs où le rayon de coupure inférieur est incrémenté pas à pas et permettant d'atteindre la stabilité en énergie du modèle relaxé. Ces valeurs respectives de 20 Å et 30 Å pour les rayons de coupure inférieur et supérieur établissent un bon compromis

entre la durée des calculs et l'erreur inférieure à 1% commise sur l'énergie des interactions non-liantes à longue distance. Ces conditions aux limites seront maintenues dans tous les calculs de mécanique moléculaire présentés dans ce travail.

Après relaxation de la maille élémentaire, en fonction du champ de force précédemment établi et utilisant la fonction de Spline entre 20 Å et 30 Å, les paramètres de la maille élémentaire hexagonale relaxée sont comparés aux paramètres  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  de la maille déduite des analyses par DRX [11] de MoS<sub>2</sub> massif. Les écarts relatifs  $\Delta a/a_0$  et  $\Delta b/b_0$  sont de 0.2% et l'écart relatif  $\Delta c/c_0$  est de 2.4% où  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  et  $\Delta c$  représentent respectivement les différences entre les paramètres de la maille relaxée et ceux de la maille expérimentale. L'écart relatif  $\Delta c/c_0$  est corrélé à la représentation des forces non-liantes entre feuillets, ce qui explique une valeur supérieure aux écarts relatifs  $\Delta a/a_0$  et  $\Delta b/b_0$  imposés par les interactions liantes fortes dans le plan des feuillets. Néanmoins, ces écarts relatifs accordent alors au champ de force utilisé une bonne représentativité de la maille hexagonale du sulfure de molybdène tant du point de vue bidimensionnel dans le plan du feuillet que du point de vue tridimensionnel au niveau de l'espace interfoliaire.

### II-1b) Modélisation d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub>

Dans la structure lamellaire du sulfure de molybdène, les deux plans  $(1\bar{1}00)$  et  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  considérés comme les plus stables peuvent exister en bordure de chacun des feuillets et composer les faces des cristallites qui seront ultérieurement en interaction avec le support [12]. Afin d'étudier la stabilité de ces deux plans de coupure d'un feuillet, deux modèles de plaquette de forme rectangulaire (Figure 1) sont choisis. Chacun des modèles présentés en figure 1 comporte 117 atomes dont 39 atomes de molybdène ; seuls les atomes des arêtes tronquées sont représentés sur ces modèles.



**Figure 1** : Projections dans le plan de base et suivant une arête d'un unique feuillet de MoS<sub>2</sub>  
 a) Arête  $(1\bar{1}00)$  en bordure                      b) Arête  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  en bordure

Quel que soit le modèle retenu (Figure 1a ou 1b), seules de petites distorsions géométriques sont observées après relaxation en mécanique moléculaire au niveau des plans de coupe du feuillet où les atomes de molybdène et de soufre présentent des coordinences insaturées. Ces faibles distorsions induisent de petites différences d'énergie entre la structure initiale et la structure relaxée des feuillets ( $\Delta E/E = 2.5\%$ ) qui peuvent être considérées comme négligeables. L'énergie interne du feuillet tronqué suivant le plan  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  est de 701 kJ mol<sup>-1</sup> alors que l'énergie interne du feuillet tronqué suivant le plan  $(1\bar{1}00)$  est de 711 kJ mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs des énergies internes ( $E_0$ ) et ( $E'_0$ ) du monofeuillet rectangulaire présentant

respectivement une arête principale suivant le plan  $(1\bar{1}00)$  ou  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  seront considérées comme valeurs de référence pour tous les calculs de mécanique moléculaire réalisés avec de tels feuillets.

## II-2) Empilement des plaquettes

Dans la plupart des modèles de catalyseur d'HDS présentés dans la littérature [12, 13], les cristallites de  $\text{MoS}_2$  sont composées d'un empilement de feuillets tronqués suivant le plan  $(1\bar{1}00)$  et supportées par une surface d'alumine- $\gamma$ . C'est pourquoi, nous poursuivons cette étude par la modélisation de cristallites non supportées de  $\text{MoS}_2$  massique composées de feuillets comportant chacun 117 atomes dont 39 de molybdène et présentant la face  $(1\bar{1}00)$  comme arête. Quelle que soit la position initiale relative de deux feuillets, la configuration optimisée correspond à des plaquettes empilées parallèlement (Figure 2). En effet, après relaxation de deux feuillets initialement perpendiculaires ou distants de plus de 15 Å, la structure optimisée est une configuration dans laquelle les plaquettes rectangulaires sont maintenues entre elles par des interactions non-liantes à une distance de 6.1 Å entre deux plans contigus d'atomes de molybdène. La différence entre cette distance interfoliaire calculée et la distance expérimentale entre feuillets dans la structure du  $\text{MoS}_2$  massique n'excède pas 2.4 % qui correspond à l'écart relatif  $\Delta c/c_0$  précédemment calculé pour une maille élémentaire hexagonale. Aussi, le champ de force dérivé des données structurales de  $\text{MoS}_2$  massique et adapté à la modélisation d'un monofeuillet est également approprié à l'étude de cristallites de  $\text{MoS}_2$  comportant plusieurs feuillets empilés parallèlement.

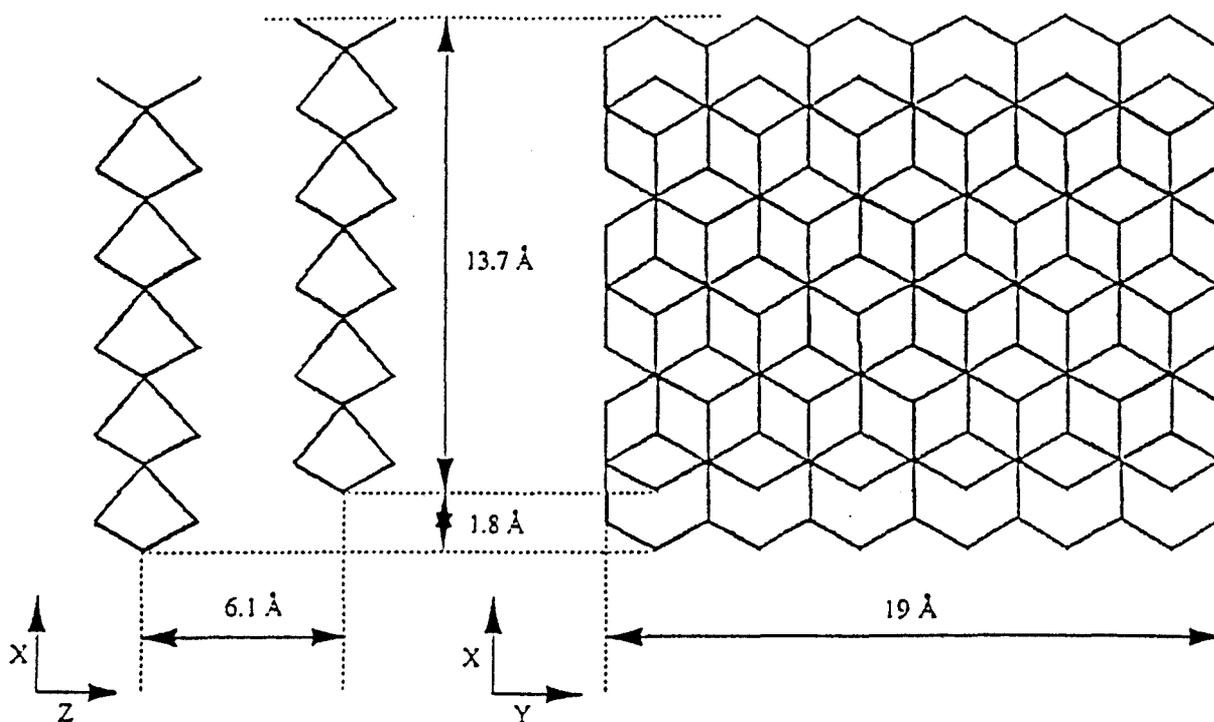


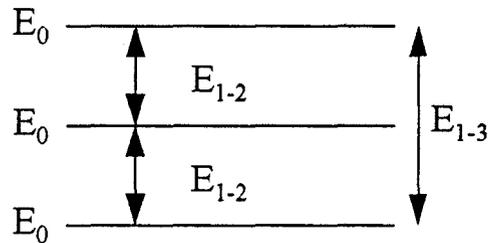
Figure 2 : Structure de MoS<sub>2</sub> massive représentée par deux plaquettes rectangulaires tronquées suivant le plan (1  $\bar{1}$  00)

Afin d'évaluer l'énergie des interactions ( $E_{1-2}$ ) entre deux feuillets contigus, l'énergie totale d'un empilement optimisé de deux plaquettes ( $E = 495 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) est considérée comme la somme de deux termes (équation 1) où  $E_0$  est l'énergie interne d'un monofeuillet.

$$E = 2 E_0 + E_{1-2} \quad [\text{équation 1}]$$

Admettant l'hypothèse que les interactions non-liantes ne modifient pas l'énergie interne ( $E_0$ ) d'une plaquette isolée, l'équation 1 conduit à une énergie d'interaction non-liante  $E_{1-2}$  entre feuillets de  $-927 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Or, après relaxation en mécanique moléculaire, la géométrie de chaque plaquette n'est pas fondamentalement modifiée ; par conséquent, cette hypothèse paraît crédible. Au vu de la valeur négative de l'énergie d'interaction  $E_{1-2}$ , la structure du sulfure de molybdène est stabilisée par empilement parallèle des feuillets. Poursuivant cette approche

énergétique, des calculs sont réalisés sur des cristallites comportant trois plaquettes identiques où l'énergie du système ( $E$ ) peut être écrite comme la somme de trois termes (équation 2).



**Figure 3 :** Schéma des énergies d'interactions complémentaires dans une cristallite de trois plaquettes de MoS<sub>2</sub>

Cette décomposition est schématisée en figure 3 et  $E_{1-3}$  représente l'énergie d'interaction entre la première et la troisième plaquette lorsqu'une seconde a été intercalée. Quant aux énergies  $E_0$  et  $E_{1-2}$ , elles ont été précédemment évaluées et correspondent respectivement à l'énergie interne d'un monofeuillet et l'énergie d'interaction entre deux feuillets contigus.

$$E = 3 E_0 + 2 E_{1-2} + E_{1-3} \quad \text{[équation 2]}$$

Par déduction, l'énergie  $E_{1-3}$  est égale à  $-23 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur qui est négligeable par rapport aux énergies  $E_0$  et  $E_{1-2}$ . En ce qui concerne les forces non-liantes entre feuillets de la structure lamellaire de MoS<sub>2</sub>, l'intercalation d'une plaquette peut être considérée comme un effet d'écran. De plus, l'énergie calculée  $E_{1-4}$  évaluant l'énergie des interactions non-liantes entre le premier et quatrième feuillet est proche de zéro, ce qui confirme l'effet d'écran observé auparavant et son accroissement avec le nombre de feuillets intercalés.

### III) CRISTALLITES DE MoS<sub>2</sub> SUPPORTÉES PAR L'ALUMINE- $\gamma$

Une première approche pourrait consister à introduire des liaisons covalentes fortes entre le support et la phase active comme l'ont proposé Diemann et al. [13]. Ces interactions de nature covalente entre les plaquettes de MoS<sub>2</sub> respectivement tronquées suivant les plans (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) et les atomes d'oxygène de la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  feront l'objet d'une étude conjointe utilisant la mécanique moléculaire et la DFT dans le chapitre suivant. L'autre alternative est d'étudier des empilements de taille plus importante en interaction non-liante avec la surface du support.

Dans la présente étude, la phase active en HDS est idéalement modélisée par des plaquettes rectangulaires telles que nous les avons définies auparavant et le premier plan choisi en surface de l'alumine- $\gamma$  est le plan (110) où les atomes d'oxygène sont agencés de manière compacte suivant des rangées distantes de 3.95 Å. Dans ces configurations, les cristallites de MoS<sub>2</sub> composées de feuillets parallèles sont supposées maintenues sur le support par des interactions non-liantes. Cette étude a ensuite été étendue à l'interaction des cristallites de MoS<sub>2</sub> identiques avec la surface (111) de l'alumine- $\gamma$  également composée de rangées d'atomes d'oxygène.

#### III-1) L'alumine- $\gamma$ et les modèles retenus

L'alumine- $\gamma$  est le support le plus utilisé en catalyse hétérogène. La stœchiométrie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impose à la structure de type spinelle un certain nombre de lacunes en atomes d'aluminium. Les plans (110) et (111) constitués de rangées d'atomes d'oxygène respectivement distantes de 3.95 Å et 2.87 Å sont considérés dans la littérature comme les plus

stables [14-16] ; par conséquent, les interactions entre la phase active et ces deux surfaces d'alumine ont été envisagées.

Des calculs préliminaires en mécanique moléculaire utilisant le champ de force précédemment défini (Chapitre 2, Tableau 3 et 4, page 51) et autorisant la relaxation de 9 mailles élémentaires, indispensables à la description stœchiométrique de l'alumine- $\gamma$ , n'ont montré que de petites variations structurales au niveau des lacunes en atomes d'aluminium. Par ailleurs, les paramètres de la maille optimisée sont peu différents de ceux de la maille élémentaire déterminée par des techniques de diffraction de neutrons ; en effet, les écarts relatifs  $\Delta a/a$  et  $\Delta b/b$  sont de 1.5 % alors que l'écart relatif  $\Delta c/c$  de 3.9 % est légèrement supérieur. Cette variation  $\Delta c/c$  pourrait être réduite en considérant une maille cubique et stœchiométrique de l'alumine- $\gamma$  comprenant 27 mailles élémentaires ; sans compter les durées de calcul trop importantes, la capacité informatique disponible ne nous a pas permis une telle investigation.

Dans ces calculs, la faible amplitude des variations structurales est probablement due à la possibilité de relaxation des forces dans le volume total du modèle représentatif du support. C'est pourquoi, dans le but de limiter le nombre et la durée des calculs, tous les atomes du modèle de l'alumine- $\gamma$  sont désormais considérés en position fixe ; approximation acceptable dans cette étude visant à représenter les interactions entre le support et le catalyseur. De ce fait, les contraintes internes au modèle d'alumine ne sont pas prises en considération et seules les forces de Coulomb et de van der Waals sont appliquées entre la surface du support et la phase active modélisée par un empilement parallèle de feuillets de  $\text{MoS}_2$ .

Dans la suite de ces travaux de modélisation par mécanique moléculaire, l'alumine- $\gamma$  est représentée par une couche contenant 1036 atomes répartis en 4 plans contigus. Le plan (110) de surface composé d'atomes d'oxygène agencés suivant des rangées compactes est long de 47.4 Å et large de 33.5 Å (Figure 4). Avec de telles dimensions, l'aire du plan de base de

chaque feuillet de MoS<sub>2</sub> est nettement inférieure à la surface du modèle d'alumine- $\gamma$  sur laquelle il est déposé. De cette façon, les effets de bord entre la phase active et le support sont réduits et les calculs peuvent être réalisés avec des empilements d'une à trois plaquettes de MoS<sub>2</sub> supportées par l'alumine- $\gamma$ .

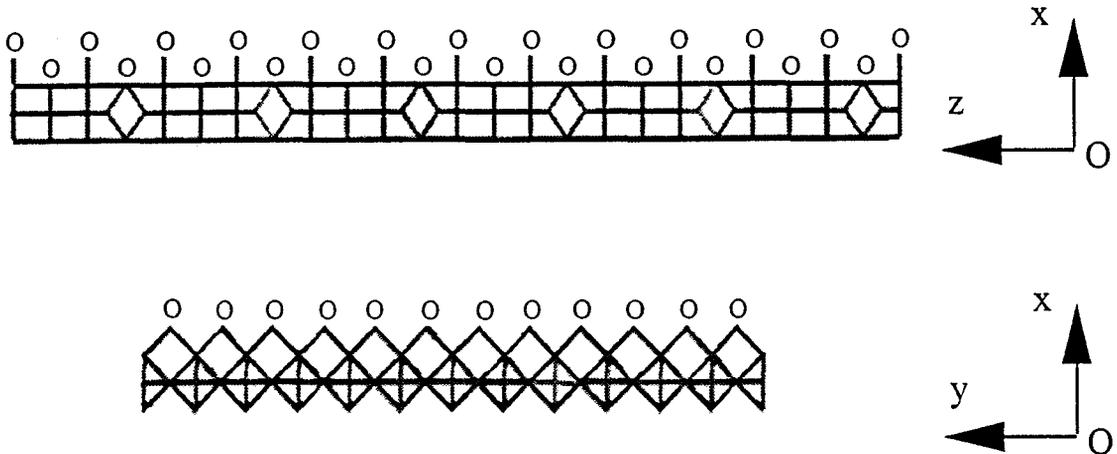


Figure 4 : Vues en coupe du plan (110) de la surface de l'alumine- $\gamma$

### III-2) Face (1 $\bar{1}$ 00) d'une plaquette de MoS<sub>2</sub> sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$

#### III-2a) Définition des paramètres géométriques des modèles

Partant d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> contenant 117 atomes dont 39 de molybdène, tronqué suivant l'arête (1 $\bar{1}$ 00) et initialement perpendiculaire au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ , la relaxation de ce monofeuillet en interaction avec le support conduit à une configuration préférentielle de la plaquette où cette dernière repose à plat sur la surface d'alumine. Par ailleurs, les premiers essais de relaxation d'un empilement de deux feuillets orientés perpendiculairement au support (Figure 5b) ont permis de constater le maintien de la structure interne de MoS<sub>2</sub> massique (Figure 2, page 77) et une configuration optimale pour deux feuillets légèrement inclinés. Afin de s'affranchir d'une éventuelle position métastable de ces deux feuillets, une étude est réalisée par pas successifs en fonction de différents paramètres.

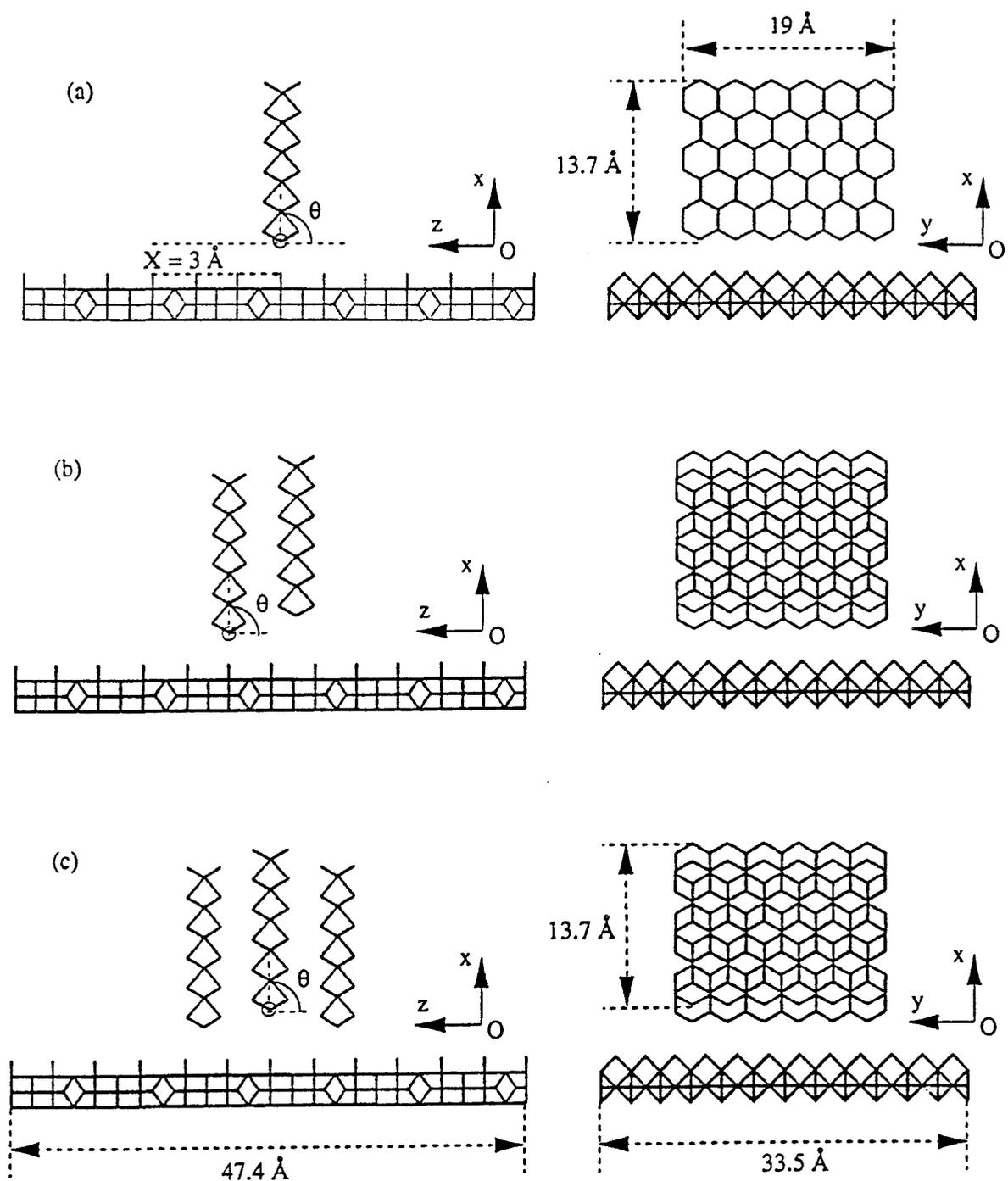


Figure 5 : Plaquettes rectangulaires de MoS<sub>2</sub>, perpendiculaires au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ , présentant le plan ( $1\bar{1}00$ ) à l'interface. Le petit cercle situe l'axe de rotation des feuillets par rapport au support, il est en l'occurrence parallèle à l'axe [Oy). Les cristallites de MoS<sub>2</sub> sont composées respectivement d'un empilement d'une (a), deux (b) ou trois (c) plaquettes.

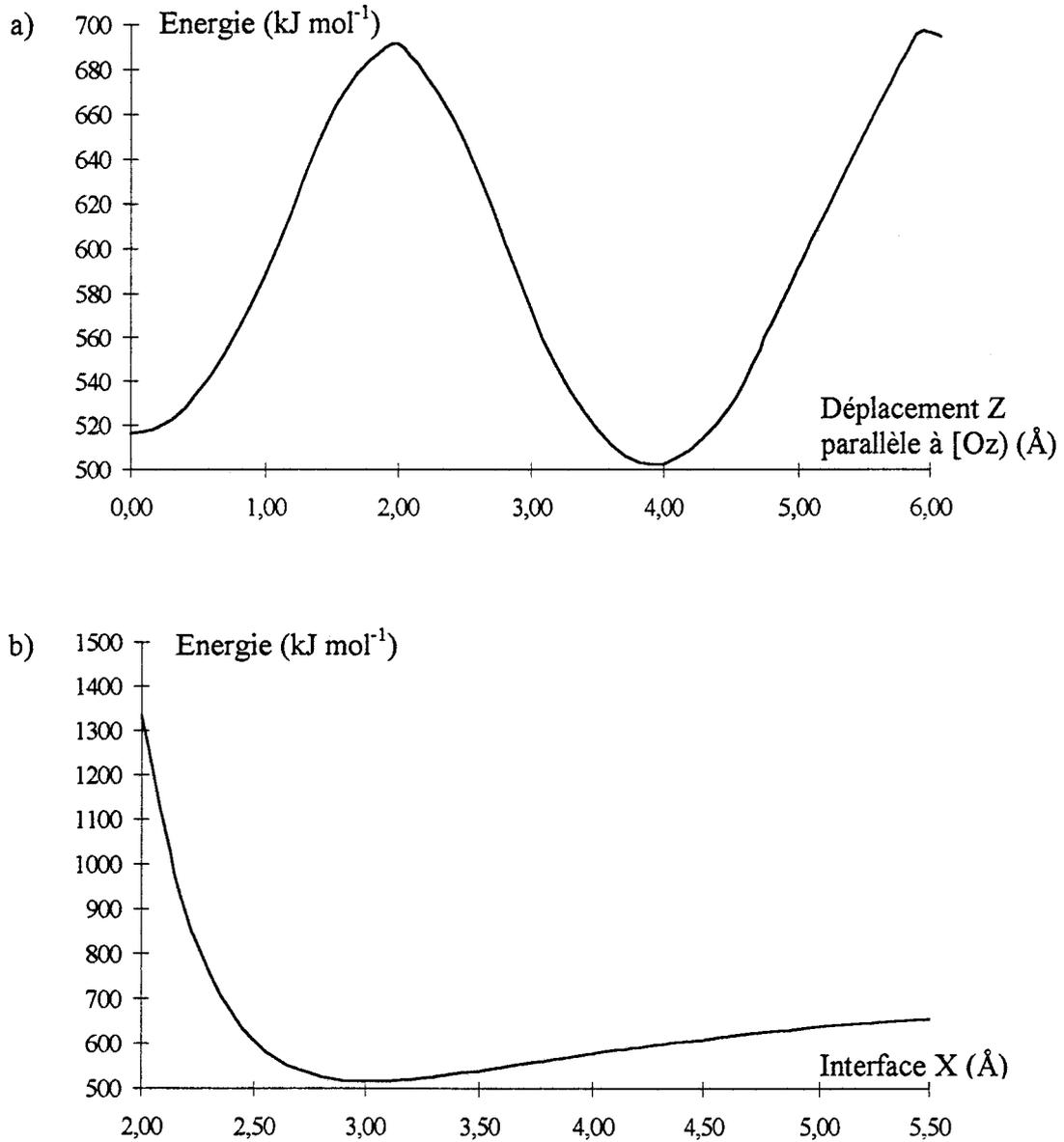
Les paramètres géométriques utilisés dans ces calculs de mécanique moléculaire sont présentés en figure 5 où chaque feuillet de MoS<sub>2</sub> est tronqué suivant le plan (1 $\bar{1}$ 0 0). La distance (X) perpendiculaire au plan (110) de l'alumine- $\gamma$  est mesurée entre la rangée inférieure des atomes de molybdène du feuillet portant l'axe de rotation de la cristallite et le plan supérieur d'atomes d'oxygène de l'alumine- $\gamma$ . Ce paramètre X peut donc être considéré comme la distance d'interface entre le plan préférentiellement exposé en surface de l'alumine- $\gamma$  et le plan (1 $\bar{1}$ 0 0) en bordure des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Quant aux paramètres Y et Z, ils décrivent les déplacements d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> parallèlement à la surface du support et  $\theta$  représente l'angle entre le plan de base des feuillets et le plan (110) en surface de l'alumine- $\gamma$ .

### III-2b) Influence des paramètres X, Y et Z

Deux configurations extrêmes correspondant aux hypothèses de la littérature [12, 17-20] ont été étudiées et leurs énergies comparées. La première correspond à un simple feuillet de MoS<sub>2</sub> perpendiculaire au support ( $\theta = 90^\circ$ ) et la seconde représente une plaquette déposée à plat sur le support ( $\theta = 0^\circ$ ). L'influence des différents paramètres X, Y et Z a pu alors être envisagée pour chacune des deux configurations.

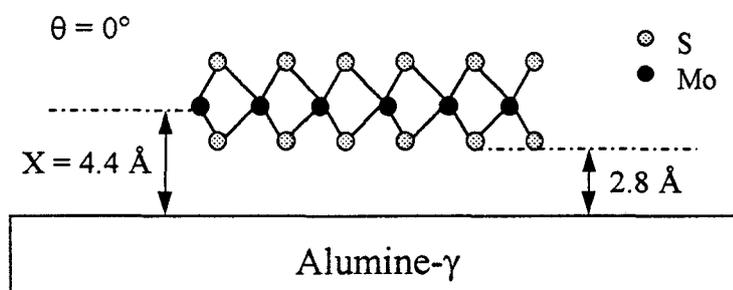
Dans le cas d'un feuillet coupé suivant le plan (1 $\bar{1}$ 0 0) et orienté perpendiculairement à la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  (Figure 5a), l'étude de l'énergie en fonction du déplacement Z parallèle au support présente une courbe quasi sinusoïdale (Figure 6a). La périodicité de 3.95 Å de cette courbe correspond à la distance entre deux rangées d'atomes d'oxygène du support et l'amplitude de ces variations est nettement plus faible que les différences d'énergie observées en fonction de la distance (X) d'interface (Figure 6b). Quant au déplacement (Y) de ce feuillet suivant la direction [Oy), il fournit des variations d'énergie négligeables. Par

conséquent, un monofeuillet perpendiculaire au support présentant une arête  $(1\bar{1}0\ 0)$  en interaction avec le plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  possède la plus faible énergie lorsqu'il est situé entre deux rangées contiguës d'atomes d'oxygène à une distance d'interface de 3 Å.



**Figure 6 :** Influence des paramètres X et Z sur l'énergie du système  
a) Déplacement Z suivant [Oz]      b) paramètre d'interface (X)

Si certains auteurs proposent une orientation perpendiculaire des feuillets sur le support [7, 12, 17, 21], une autre alternative consiste à orienter ces feuillets parallèlement à la surface [20, 23-24]. Dans le cas d'une orientation parallèle d'un monofeuillet à la surface du support (Figure 7), la configuration de plus faible énergie est obtenue pour une distance d'interface (X) de 4.4 Å qui correspond à une distance de 2.8 Å entre le plan de base du feuillet composé d'atomes de soufre et le plan de la surface du support composé d'atome d'oxygène.



**Figure 7 :** Schéma d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> déposé à plat sur la surface de l'alumine

Lorsqu'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> repose à plat sur le support, les déplacements parallèles à la surface (Y et Z) n'induisent pas de variations notables en énergie comparées aux différences d'énergie imposées par une modification de la distance d'interface X. Par conséquent, un monofeuillet déposé à plat sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  à une distance de 2.8 Å est capable de migrer quasi librement selon des directions parallèles au support.

### III-2c) Inclinaison du feuillet

Compte tenu de la différence d'énergie entre les deux configurations extrêmes étudiées ci-dessus, un monofeuillet est incliné pas à pas en modifiant l'angle  $\theta$  de 90° à 0°. Cette étude est réalisée par pas successifs avec un feuillet rigide (non relaxé) et pour différentes distances d'interface (X) comprises entre 3 Å et 5.4 Å. Un graphe en trois dimensions peut alors être

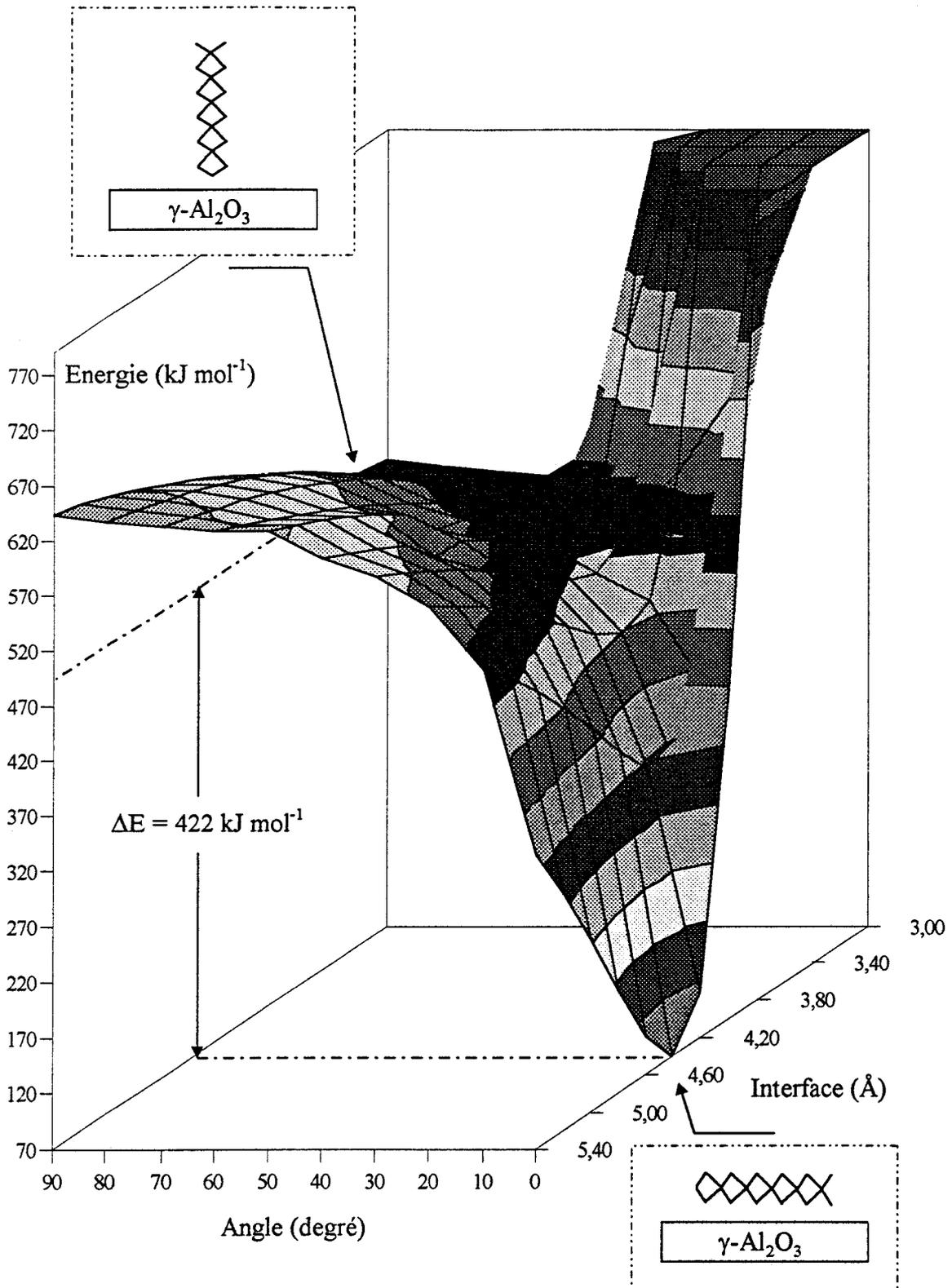
construit (Figure 8) et un unique minimum d'énergie est observé sur cette représentation ( $X = 4.4 \text{ \AA}$  et  $\theta = 0^\circ$ ). Il correspond effectivement à la plaquette déposée à plat à une distance  $X$  de  $4.4 \text{ \AA}$  entre le plan d'atomes de molybdène du feuillet et la surface du support.

Un gain d'énergie de  $422 \text{ kJ mol}^{-1}$  est observé entre la configuration perpendiculaire la plus stable ( $X = 3 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ) et la configuration parallèle la plus stable ( $X = 4.4 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) qui correspond au minimum d'énergie global pour une simple plaquette de  $\text{MoS}_2$  supportée par le plan (110) de l'alumine- $\gamma$ . En fonction de ces résultats, il est donc peu probable de rencontrer un monofeuillet de  $\text{MoS}_2$ , en interaction non-liante avec le support, orienté perpendiculairement au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ .

L'énergie totale ( $E$ ) d'une plaquette de  $\text{MoS}_2$  déposée à plat sur le support est décomposée en deux termes (équation 3) où  $E_0$  est l'énergie interne d'un monofeuillet tronqué suivant l'arête  $(1\bar{1}00)$  et  $E_{1\text{-sup}}$  représente l'énergie des interactions entre la plaquette de  $\text{MoS}_2$  et la surface du support.

$$E = E_0 + E_{1\text{-sup}} \quad \text{[équation 3]}$$

Cette énergie  $E_{1\text{-sup}}$  calculée est égale à  $-649 \text{ kJ mol}^{-1}$  ; elle est du même ordre de grandeur que l'énergie attractive  $E_{1-2}$  évaluée entre deux feuillets contigus de  $\text{MoS}_2$ . Par conséquent, un monofeuillet déposé à plat sur le support est stabilisé par les interactions avec sa surface ; toutefois, cette énergie de stabilisation est inférieure à l'énergie d'attraction entre deux feuillets.



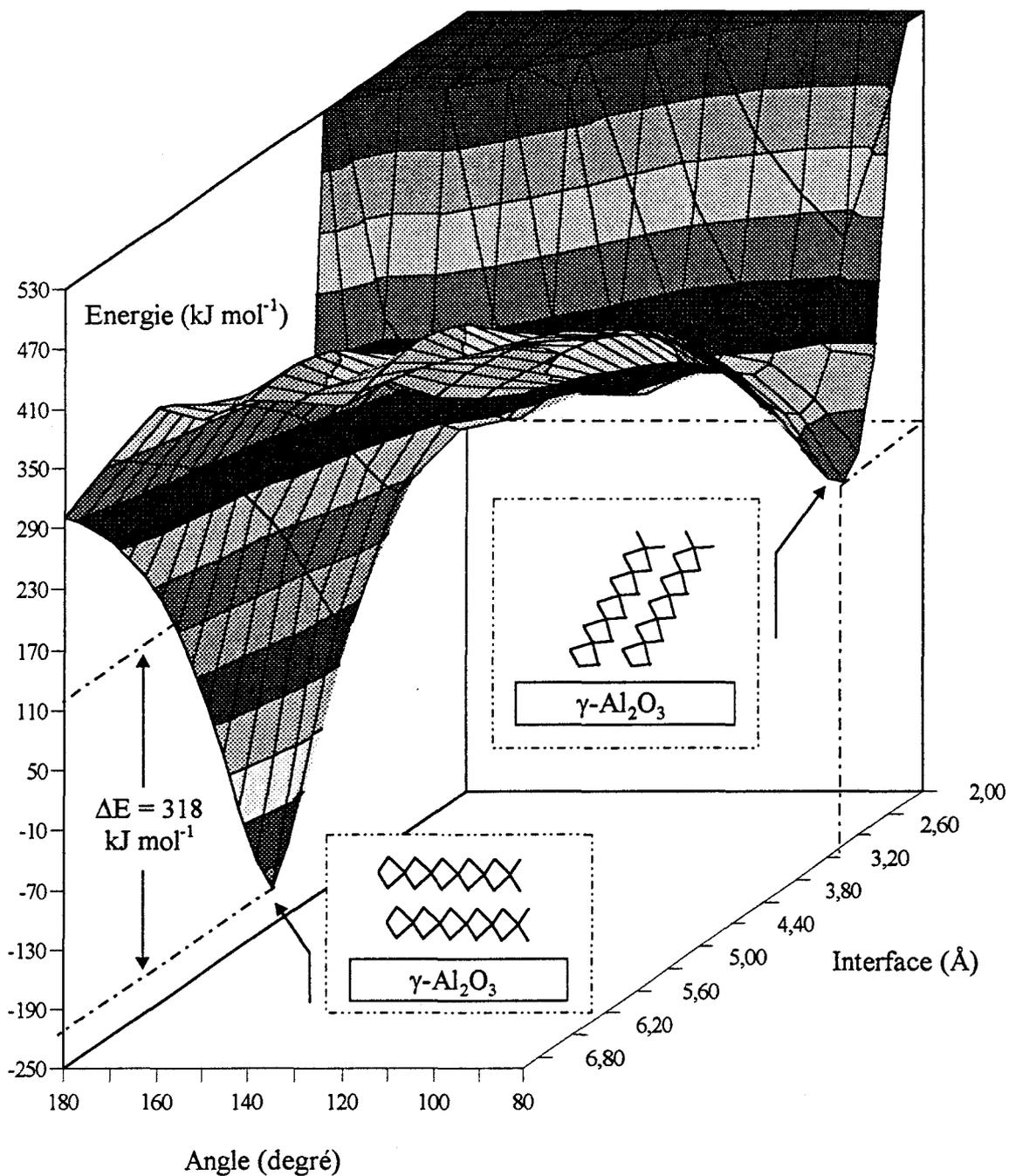
**Figure 8 :** Influence de la distance d'interface (X) et de l'angle  $\theta$  entre le plan de base de la plaquette et la surface du support sur l'énergie d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> supporté par le plan (110) de l'alumine- $\gamma$

### III-3) Face $(1\bar{1}00)$ des cristallites de $\text{MoS}_2$ sur la surface $(110)$ de l'alumine- $\gamma$

#### III-3a) Empilement de deux feuillets supportés de $\text{MoS}_2$

Des calculs identiques à ceux précédemment détaillés pour un monofeuillet sont appliqués à l'estimation de l'énergie d'interaction entre la seconde plaquette empilée et la surface du support. Ces deux plaquettes contenant chacune 39 atomes de molybdène sont construites sur la base de la structure de  $\text{MoS}_2$  massique (Figure 2, page 77) et cette cristallite comportant deux plaquettes est supportée par le plan  $(110)$  en surface de l'alumine- $\gamma$  (Figure 5b). Les paramètres X, Y, Z et  $\theta$  ont été préalablement définis et la rangée d'atomes de molybdène du plan  $(1\bar{1}00)$  en bordure du premier feuillet est considérée comme axe de rotation des deux plaquettes de  $\text{MoS}_2$ .

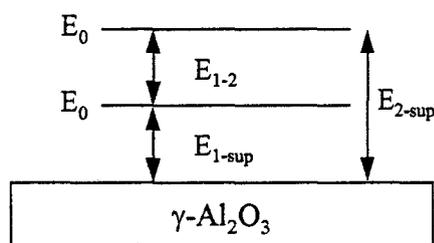
Deux variables  $\theta$  et X ont été utilisées pour esquisser le graphe en trois dimensions montrant les différences d'énergie entre les multiples configurations (Figure 9). Afin de faciliter la compréhension de cette figure, seules les variations angulaires comprises entre  $180^\circ$  et  $80^\circ$  ont été représentées permettant ainsi une meilleure appréciation du minimum énergétique local observé pour X égal à 3 Å et  $\theta$  égal à  $80^\circ$ . Ce minimum local correspond donc à une configuration où les deux feuillets sont légèrement inclinés ( $10^\circ$ ) par rapport à une orientation perpendiculaire des plaquettes. Mise à part cette position inclinée des deux feuillets, deux minima globaux sont observés et correspondent respectivement à  $(X = 4.4 \text{ \AA}, \theta = 180^\circ)$  et  $(X = 10.6 \text{ \AA}, \theta = 0^\circ)$ . Un de ces minima globaux n'est cependant pas représenté en figure 9 pour faciliter la compréhension du schéma.



**Figure 9 :** Influence de la distance d'interface (X) et de l'angle  $\theta$  entre les plaquettes et la surface du support sur l'énergie d'un empilement de deux feuillets de MoS<sub>2</sub> supporté par le plan (110) de l'alumine- $\gamma$

Bien que la différence entre les énergies de ces configurations les plus stables soit de  $318 \text{ kJ mol}^{-1}$ , une barrière énergétique de  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$  doit être franchie pour transiter du minimum local aux minima globaux. Aussi en fonction de cette étude, un empilement de deux feuillets parallèles déposé à plat sur le support correspond à la configuration la plus stable ; toutefois, l'existence de deux plaquettes parallèles en position métastable proche de la perpendiculaire ne peut pas être exclue.

L'énergie totale ( $E$ ) d'une cristallite composée de deux plaquettes parallèles déposée à plat sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  est exprimée par sommation des énergies ( $E_{1-2}$ ,  $E_{1-sup}$ ) des diverses interactions et de l'énergie interne ( $E_0$ ) d'une plaquette (équation 4) où  $E_{2-sup}$  représente l'énergie des interactions entre le support et la seconde plaquette (Figure 10).



**Figure 10** : Schéma de la décomposition de l'énergie d'une cristallite composée de deux plaquettes de  $\text{MoS}_2$  déposée à plat sur l'alumine- $\gamma$

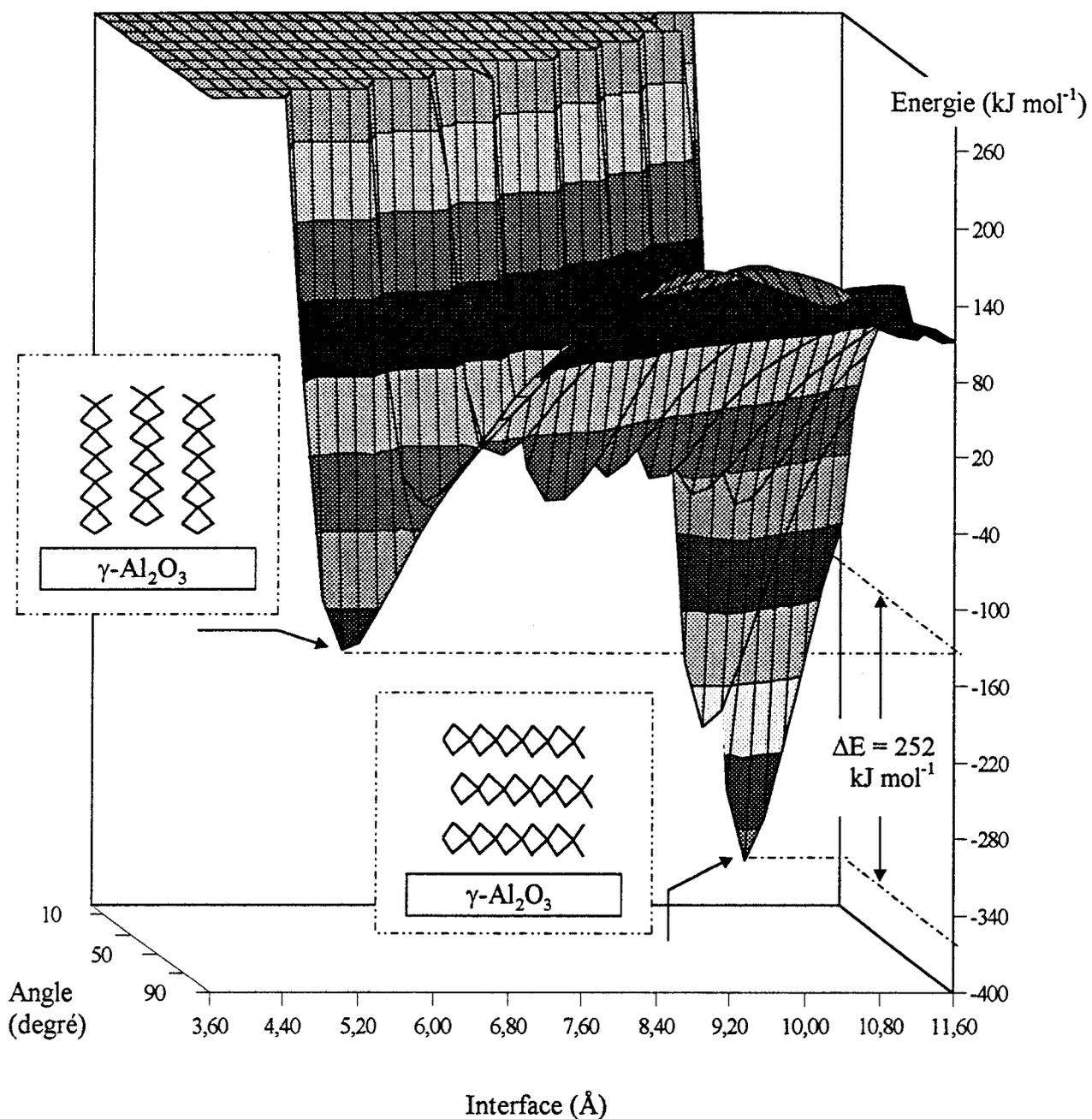
$$E = 2 E_0 + E_{1-2} + E_{1-sup} + E_{2-sup} \quad \text{[équation 4]}$$

Cette énergie calculée  $E_{2-sup}$  est proche de zéro, en parfait accord avec les résultats précédents relatifs à l'insertion d'une plaquette entre deux feuillets qui peut être considérée comme un effet d'écran. Mais l'énergie totale  $E$  de la cristallite est inférieure à  $2(E_0 + E_{1-sup})$  correspondant à l'énergie de deux monofeuillets déposés à plat sur le support ; par conséquent, les feuillets de  $\text{MoS}_2$  tendent à s'empiler sur la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  et non à se disperser.

### III-3b) Empilement de trois plaquettes supportées de MoS<sub>2</sub>

D'une manière analogue, un empilement de trois feuillets de MoS<sub>2</sub> supporté par le plan (110) en surface de l'alumine- $\gamma$  a été étudié. La cristallite de MoS<sub>2</sub> est construite sur la base de la structure de MoS<sub>2</sub> massique (Figure 5c). Le graphe (Figure 11) représente l'énergie totale du système en fonction de l'angle  $\theta$  et de la distance d'interface X ; cette dernière présente à la fois un minimum local et deux minima globaux. L'énergie la plus faible est enregistrée pour une configuration dans laquelle la structure lamellaire de la phase active repose à plat sur la surface de l'alumine ( $X = 10.6 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 180^\circ$  et  $X = 10.6 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) à une distance de  $2.8 \text{ \AA}$  entre cette surface et le dernier plan de base du feuillet en contact avec le support. Le minimum local ( $X = 4.8 \text{ \AA}$  et  $\theta = 90^\circ$ ) correspond quant à lui, aux feuillets empilés et perpendiculaires au support. Afin de faciliter la compréhension du schéma, seul un minimum global est représenté en figure 11.

Le gain en énergie entre le minimum local et les minima globaux est proche de  $252 \text{ kJ mol}^{-1}$  et la barrière d'énergie à franchir est de  $155 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette série d'un à trois feuillets supportés met en évidence que la différence entre les énergies des configurations les plus stables décroît alors que la barrière d'énergie à franchir croît quand le nombre de feuillets empilés augmente. Par conséquent, un empilement de feuillets de MoS<sub>2</sub> orienté perpendiculairement à la surface du support est d'autant plus stable que le nombre de feuillets empilés augmente ; mais un empilement de feuillets parallèle à la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  demeure toujours la configuration la plus stable.



**Figure 11** : Influence de la distance d'interface (X) et de l'angle  $\theta$  entre les plaquettes et la surface du support sur l'énergie d'un empilement de trois feuillets de MoS<sub>2</sub> supporté par le plan (110) de l'alumine- $\gamma$

### III-4) Influence du plan de surface de l'alumine et de l'arête des feuillets de MoS<sub>2</sub>

Tous les calculs de mécanique moléculaire présentés jusqu'alors ont été réalisés avec une plaquette de MoS<sub>2</sub> tronquée suivant le plan  $(1\bar{1}00)$ . Une plaquette de MoS<sub>2</sub> coupée suivant le plan  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  et en interaction avec le plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  est désormais envisagée. Le nombre d'atomes de molybdène est conservé constant, en l'occurrence 39, afin de pouvoir comparer les résultats. Bien que le nombre d'atomes de molybdène appartenant à l'arête  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  soit plus faible que celui de l'arête  $(1\bar{1}00)$ , des résultats similaires ont été obtenus. L'énergie optimale proche de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  est enregistrée lorsque la plaquette est parallèle à la surface du support à une distance de  $2.8 \text{ \AA}$  entre plans d'atomes de soufre et d'atomes d'oxygène. Un gain de  $466 \text{ kJ mol}^{-1}$  apparaît entre l'énergie de la configuration de plus basse énergie pour une plaquette perpendiculaire et l'énergie minimale correspondant à la configuration d'un monofeuillet déposé à plat. Aussi, un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> perpendiculaire au support et interagissant avec une rangée d'atomes d'oxygène de l'alumine- $\gamma$  par son arête  $(1\bar{1}00)$  ou  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  possède une probabilité d'existence très faible.

Le plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  a été modélisé par des atomes d'oxygène agencés de manière compacte suivant des rangées espacées de  $3.95 \text{ \AA}$  ; toutefois, des calculs ont été réalisés après avoir substitué de manière idéale tous les atomes d'oxygène de la surface par des groupes hydroxyles. Les résultats ont révélé des énergies d'interaction similaires, montrant que l'orientation des feuillets n'est pas fondamentalement remise en question par la présence de groupes hydroxyles en terminaison de la surface de l'alumine- $\gamma$ .

Suite à cette étude basée sur le plan  $(110)$  en surface de l'alumine- $\gamma$  et dans le but d'observer l'influence de la nature de la surface du support, des calculs ont été effectués en

utilisant le plan (111) comme surface de l'alumine- $\gamma$ . La configuration la plus stable correspond toujours au monofeuillet de MoS<sub>2</sub> parallèle au support avec une distance de 2.8 Å entre le plan de base du feuillet et la surface de l'alumine. L'énergie ( $E_{1\text{-sup}}$ ) des interactions entre le feuillet déposé à plat et la surface (111) du support est évaluée à -1020 kJ mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est plus faible que l'énergie  $E_{1\text{-sup}}$  précédemment calculée ( $E_{1\text{-sup}} = -649$  kJ mol<sup>-1</sup>) entre un feuillet de MoS<sub>2</sub> et la surface (110) de l'alumine. Les différentes énergies d'interaction  $E_{1\text{-sup}}$  entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> et un plan de l'alumine- $\gamma$  ou  $E_{1-2}$  entre deux plaquettes parallèles de MoS<sub>2</sub> sont regroupées dans le tableau 1.

Nature des interactions		Energies d'interaction (kJ mol <sup>-1</sup> )
MoS <sub>2</sub>	plan (110) de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$E_{1\text{-sup}} = -649$
MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>	$E_{1-2} = -927$
MoS <sub>2</sub>	plan (111) de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$E_{1\text{-sup}} = -1020$

**Tableau 1** : Energies d'interaction des différentes interfaces

Par comparaison, l'énergie  $E_{1\text{-sup}}$  entre la phase active et le plan (111) de l'alumine- $\gamma$  est la plus faible et elle est de surcroît inférieure à l'énergie d'interaction  $E_{1-2}$  entre deux feuillets contigus de MoS<sub>2</sub> ( $E_{1-2} = -927$  kJ mol<sup>-1</sup>). Par conséquent, la surface (111) de l'alumine- $\gamma$  peut être recouverte par plusieurs monofeuillets déposés à plat alors que le plan (110) de l'alumine stabilise des cristallites composées de feuillets parallèles déposées à plat sur le support.

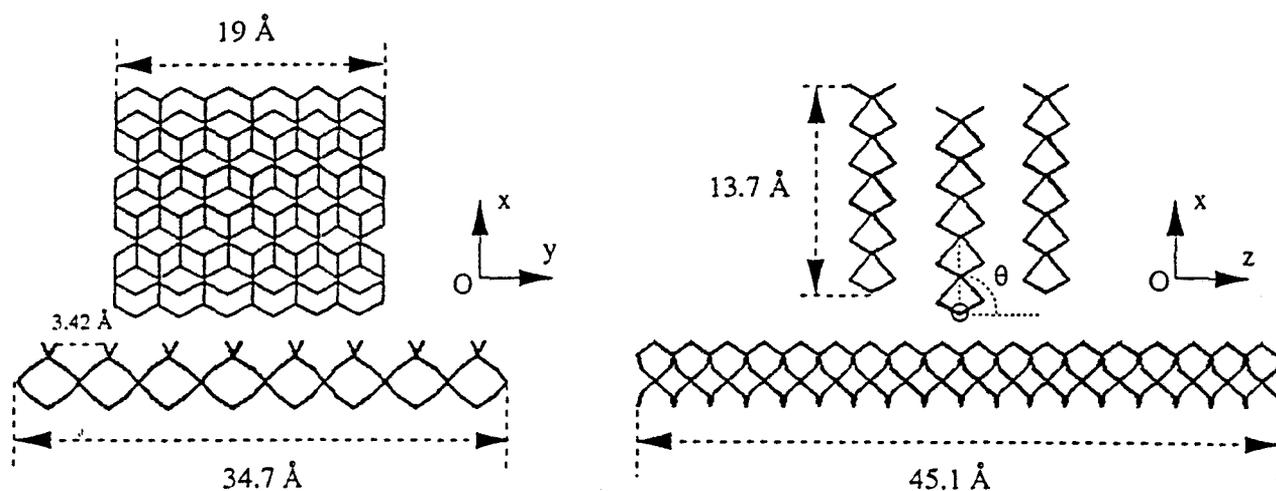
#### IV) CRISTALLITES DE MoS<sub>2</sub> SUPPORTÉES PAR LA SILICE

Dans le paragraphe précédent, les interactions non-liantes entre les empilements de feuillets de MoS<sub>2</sub> et l'alumine- $\gamma$  ont été modélisées. Confrontée à l'interprétation des résultats d'analyse par microscopie électronique [24, 25] cette étude montre l'orientation privilégiée des cristallites de MoS<sub>2</sub> sur une surface d'alumine- $\gamma$ . Or d'autres oxydes tels que la zircone ou la silice ont été utilisées comme support de la phase active en hydrotraitement ; c'est pourquoi et de manière analogue les interactions non-liantes entre cristallites de MoS<sub>2</sub> et différentes surfaces de la silice vont maintenant être envisagées. L'aptitude des supports d'alumine ou de silice à stabiliser la phase active par dispersion ou empilement des feuillets de MoS<sub>2</sub> pourra alors être discutée.

La silice existe sous de nombreuses variétés polymorphes ; deux de ces formes structurales ont été utilisées dans cette étude : le quartz- $\beta$  et la cristobalite- $\beta$ . Comme différents plans peuvent exister en surface de la silice, plusieurs de ces plans ont été modélisés en maintenant l'aire du support nettement supérieure à celle des plans de base de chacun des feuillets de MoS<sub>2</sub> dans le but de réduire les effets de bord.

##### IV-1) Cristallites de MoS<sub>2</sub> en interaction avec différentes surfaces du quartz- $\beta$

Les cristallites de MoS<sub>2</sub> modélisées sont identiques à celles de la précédente étude et présentent toujours le plan  $(1\bar{1}00)$  comme arête à l'interface ; les plans  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  et  $(11\bar{2}1)$  ont été successivement choisis comme surface du quartz- $\beta$  où les atomes d'oxygène sont agencés de manière compacte suivant des rangées. Les paramètres géométriques X, Y, Z et  $\theta$  utilisés dans ces calculs sont présentés en figure 12 et correspondent aux paramètres géométriques de la figure 5 (page 82).

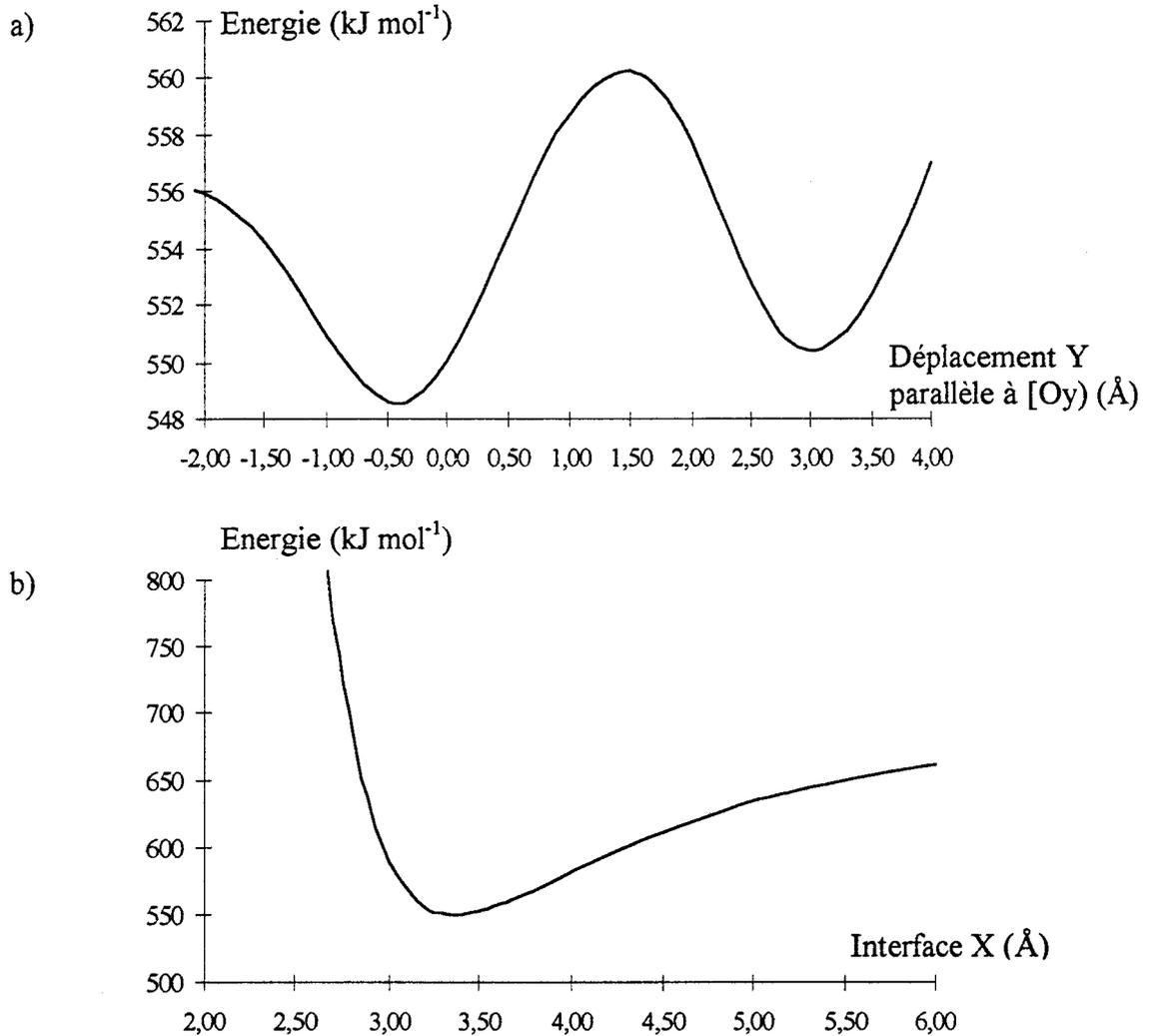


**Figure 12 :** Empilement de trois plaquettes de  $\text{MoS}_2$  rectangulaires, perpendiculaires au plan  $(10\bar{1}0)$  du quartz- $\beta$  et présentant le plan  $(1\bar{1}00)$  comme arête à l'interface,.  
Le petit cercle représente l'axe de rotation parallèle à l'axe  $[Oy]$ .

#### IV-1a) Monofeuillet de $\text{MoS}_2$ supporté par le quartz- $\beta$

Comme on a pu l'observer pour un monofeuillet de  $\text{MoS}_2$  orienté perpendiculairement au plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  [26], une faible amplitude en énergie est obtenue lors des déplacements (Y ou Z) d'un feuillet identique de  $\text{MoS}_2$  parallèlement à la surface du quartz- $\beta$ . Une fonction quasi sinusoïdale (Figure 13a) de faible amplitude comparée à l'influence du paramètre d'interface X (Figure 13b) est tracée en fonction des glissements du feuillet suivant les axes Y ou Z. La périodicité de la courbe présentée en figure 13a correspond à la distance entre les rangées d'atomes d'oxygène qui composent le plan de surface du support, soit 3.42 Å (figure 12) ; toutefois, les faibles écarts observés entre les extréma respectifs (figure 13a) peuvent être attribués à des effets de bord supérieurs pour un déplacement parallèle à  $[Oy]$  par rapport à un déplacement suivant  $[Oz]$  compte tenu des dimensions choisies de la surface de silice. De manière analogue à une unique plaquette de  $\text{MoS}_2$  perpendiculaire à l'alumine- $\gamma$ , un monofeuillet de  $\text{MoS}_2$  orienté perpendiculairement à la surface du quartz- $\beta$  possède une

énergie minimale lorsqu'il est situé entre deux rangées contiguës d'atomes d'oxygène à une distance d'interface de 3.4 Å (Figure 13b).

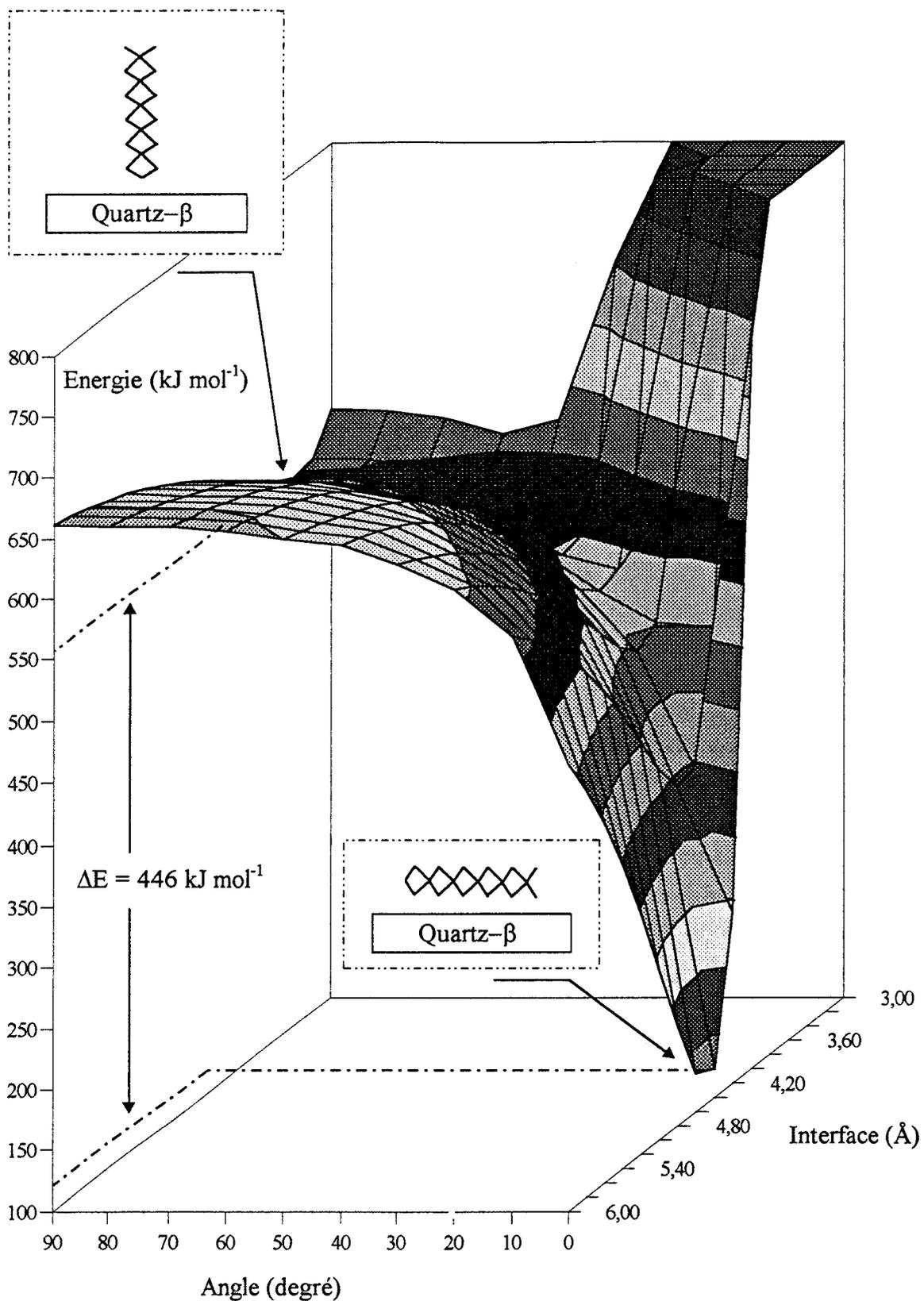


**Figure 13 :** Influence des paramètres X et Y sur l'énergie du système  
a) Déplacement Y suivant [Oy)      b) paramètre d'interface (X)

Par ailleurs, l'énergie d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> déposé à plat sur la surface du quartz-β est minimale lorsque la distance d'interface (X) est voisine de 4.4 Å qui correspond à une distance de 2.8 Å entre le plan d'atomes de soufre de la plaquette de MoS<sub>2</sub> et le plan d'atomes d'oxygène en surface de la silice. Comme une différence d'énergie est observée entre ces deux configurations où le feuillet est respectivement perpendiculaire et parallèle au plan

(1 0 $\bar{1}$ 0) du quartz- $\beta$ , un monofeuillet a été incliné par incrémentation de 10° de l'angle  $\theta$  variant de 90° à 0°. Cette étude systématique a été réalisée pas à pas avec un feuillet rigide entre deux valeurs  $X$ , mesurant la distance d'interface ( $3.4 \text{ \AA} < X < 5.4 \text{ \AA}$ ), pour trois plans particuliers en surface du quartz- $\beta$  : (1 0 $\bar{1}$ 0), (1 1 $\bar{2}$ 0) et (1 1 $\bar{2}$ 1). Un graphe en trois dimensions a pu être tracé (Figure 14) pour chacun des modèles et un seul minimum d'énergie est observé sur ces représentations ( $X = 4.4 \text{ \AA}$  et  $\theta = 0^\circ$ ). Quel que soit le plan de surface considéré, la différence entre l'énergie de la plaquette perpendiculaire la plus stable ( $X = 3.4 \text{ \AA}$  et  $\theta = 90^\circ$ ) et l'énergie du feuillet parallèle qui correspond au minimum global pour un monofeuillet supporté par le quartz- $\beta$  est du même ordre de grandeur. Le gain d'énergie est de l'ordre de  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$  et une différence d'environ  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  est relevée en fonction du plan de surface du quartz- $\beta$ . Au vu de ces résultats, il est peu probable de rencontrer un simple feuillet de MoS<sub>2</sub> en interaction non-liante avec le support orienté perpendiculairement aux plans (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) ou (11 $\bar{2}$ 1) du quartz- $\beta$ .

L'énergie totale ( $E$ ) d'un monofeuillet parallèle au support est décomposée sous la forme d'une somme de l'énergie interne ( $E_0$ ) du feuillet et de l'énergie d'interaction ( $E_{1\text{-sup}}$ ) entre la phase active et la surface du support (équation 3, page 86). L'énergie  $E_{1\text{-sup}}$  calculée est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction attractive  $E_{1,2}$  entre deux plaquettes parallèles de MoS<sub>2</sub> mais dépend du plan de surface du quartz- $\beta$  considéré. Ces différences sont résumées dans le tableau 2 où l'énergie d'interaction d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> déposé à plat sur la surface du quartz- $\beta$  a été relevée pour chacun des plans exposés en surface du support.



**Figure 14 :** Influence de la distance d'interface et de l'angle entre la plaquette et la surface du support sur l'énergie d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> supporté par le plan (10 $\bar{1}$ 0) du quartz- $\beta$

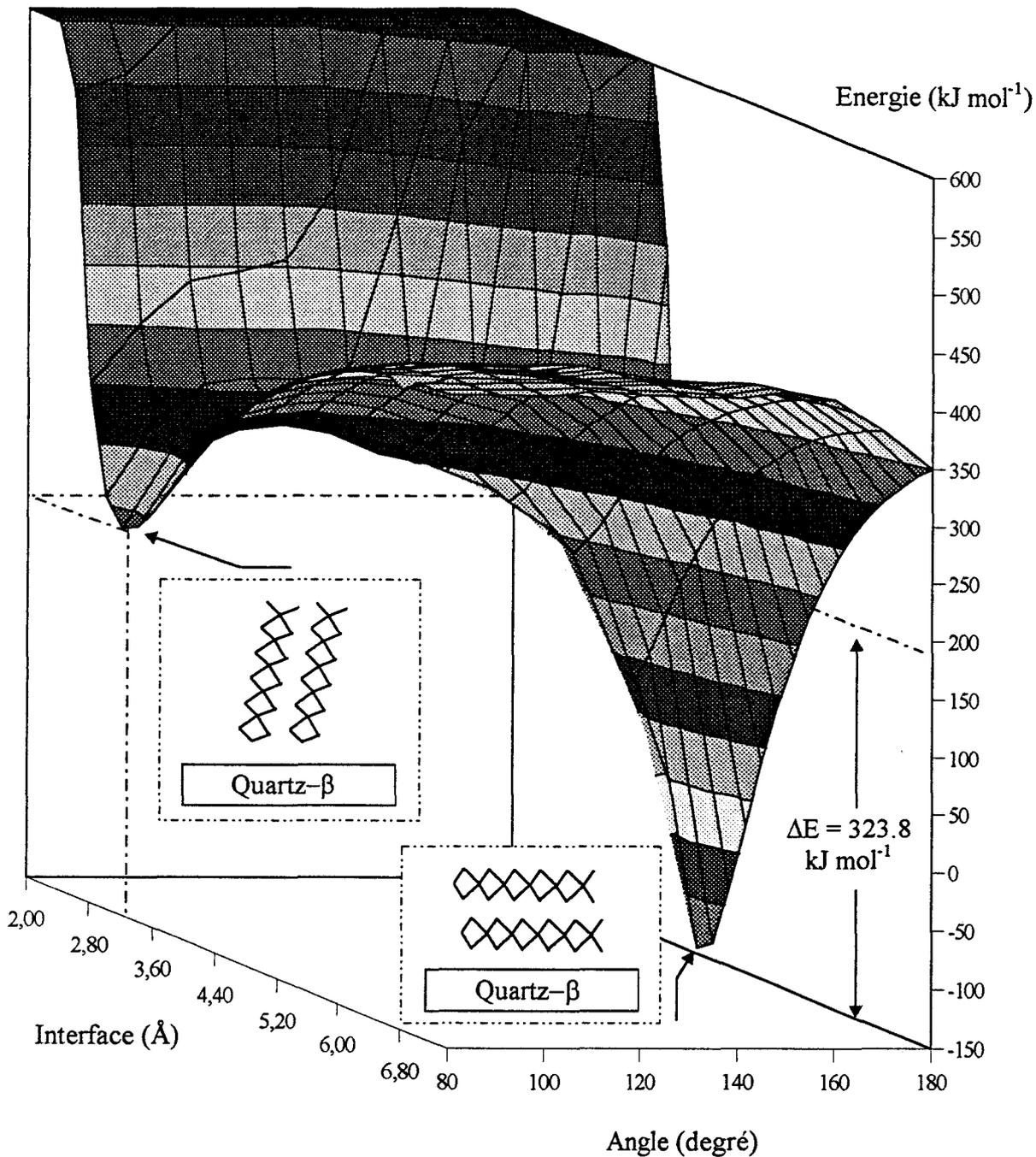
Plan en surface du quartz- $\beta$	$E_{1\text{-sup}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
(10 $\bar{1}$ 0)	-587.5
(11 $\bar{2}$ 0)	-537.2
(11 $\bar{2}$ 1)	-557.6

**Tableau 2** : Energies d'interaction ( $E_{1\text{-sup}}$ ) d'une plaquette de MoS<sub>2</sub> déposée sur différents plans du quartz- $\beta$

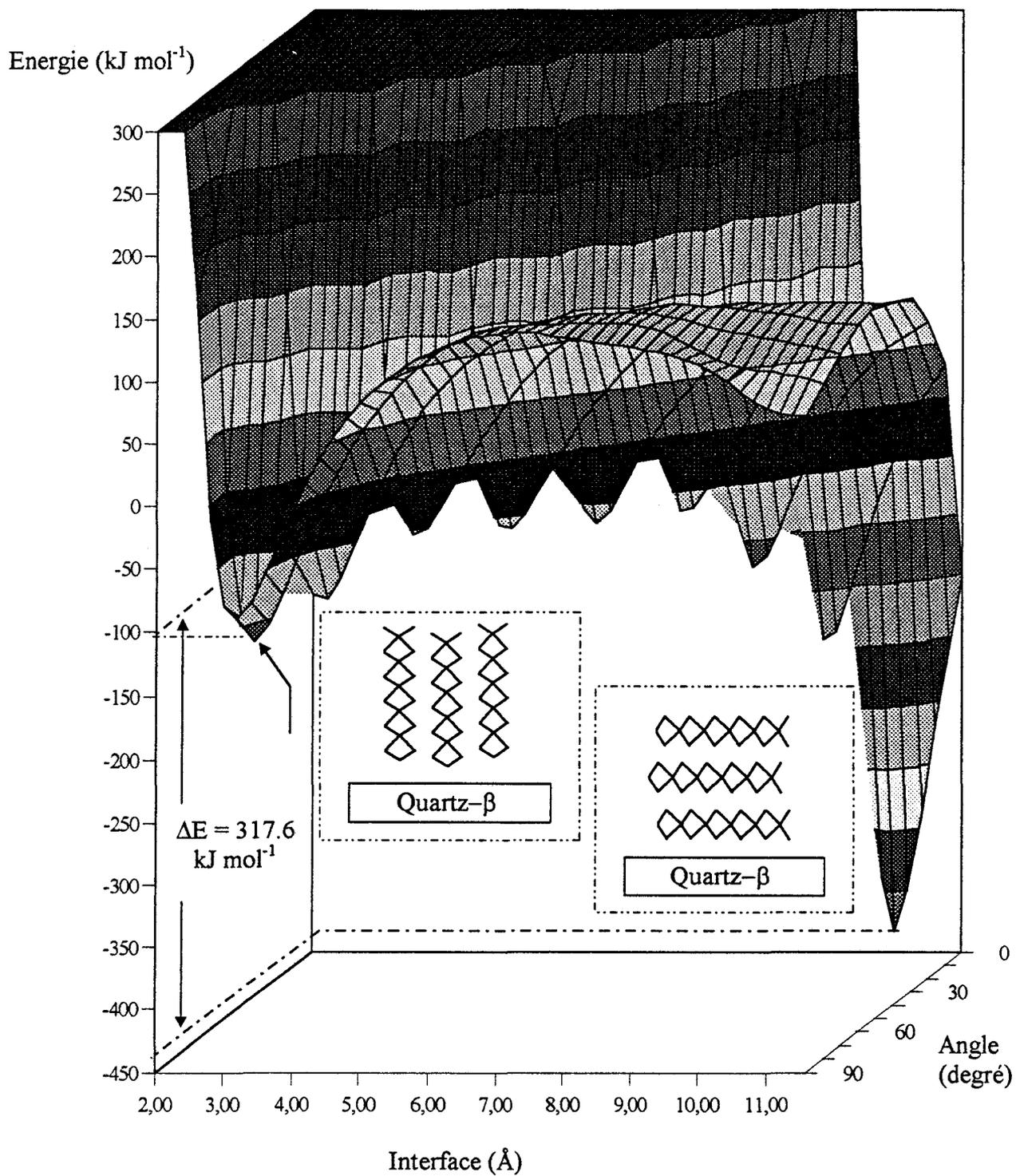
Quel que soit le plan de surface du quartz- $\beta$ , un feuillet de MoS<sub>2</sub> parallèle au support est stabilisé en énergie par ce dernier. Toutefois, l'énergie  $E_{1\text{-sup}}$  entre la plaquette et la surface du quartz- $\beta$  est supérieure à l'énergie représentant les interactions non-liantes entre feuillets parallèles ( $E_{1-2} = -927$  kJ mol<sup>-1</sup>). Par conséquent, chaque surface étudiée du quartz- $\beta$  est préférentiellement recouverte par un empilement de feuillets parallèles de MoS<sub>2</sub> déposé à plat sur le support.

#### IV-1b) Empilements de deux et trois feuillets supportés par le quartz- $\beta$

Des calculs identiques à ceux présentés pour un monofeuillet sont extrapolés à un empilement parallèle de deux et trois feuillets de MoS<sub>2</sub> dans le but d'estimer l'énergie d'interaction entre la deuxième plaquette et la surface du support. Ces empilements de deux ou trois plaquettes sont construits sur la base de la structure massique de MoS<sub>2</sub> (Figure 2, page 77) et ces empilements sont successivement supportés par les plans (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1) exposés en surface du quartz- $\beta$ . Les deux variables  $\theta$  et  $X$  qui ont été définies en figure 12 (page 96) sont utilisées pour représenter les graphes en trois dimensions montrant les différences en énergie (Figures 15 et 16).



**Figure 15 :** Influence de la distance d'interface et de l'angle d'orientation des feuillets sur l'énergie d'un empilement de deux plaquettes supporté par le plan (10 $\bar{1}$ 0) du quartz- $\beta$



**Figure 16 :** Influence de la distance d'interface et de l'angle d'orientation des feuillets sur l'énergie d'un empilement de trois plaquettes supporté par le plan  $(10\bar{1}0)$  du quartz- $\beta$

Quel que soit le plan de surface étudié, un minimum local en énergie est mis en évidence pour une configuration dans laquelle l'empilement des feuillets est presque perpendiculaire à la surface du support mais deux minima en énergie sont observés et correspondent à l'empilement des plaquettes déposés à plat sur le support. Bien que le gain d'énergie entre le minimum local et ces minima globaux diminue avec le nombre de feuillets empilés dans la cristallite de MoS<sub>2</sub>, une barrière d'énergie doit être franchie pour passer d'une configuration à l'autre.

Cette série d'un à trois feuillets constitutifs des cristallites de MoS<sub>2</sub> (tableau 3) met en évidence une décroissance du gain ( $\Delta E$ ) entre l'énergie des configurations perpendiculaires et parallèles et une augmentation de la barrière d'énergie ( $E_a$ ) avec le nombre de plaquettes empilées.

Plan de surface du quartz- $\beta$	Feuillet unique		Empilement de deux feuillets		Empilement de trois feuillets	
	$\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
(10 $\bar{1}$ 0)	446.0	0	323.8	77.7	317.6	82.9
(11 $\bar{2}$ 0)	392.8	0	224.3	53.5	183.46	87.4
(11 $\bar{2}$ 1)	436.5	0	273.2	60.6	266.7	68.6

**Tableau 3 :** Gain et barrière d'énergie pour trois cristallites différentes de MoS<sub>2</sub> supportées par trois plans exposés en surface du quartz- $\beta$

Par conséquent et comme on a pu le mettre en évidence pour des cristallites identiques de MoS<sub>2</sub> supportées par l'alumine- $\gamma$ , un empilement de plaquettes parallèles de catalyseur déposés à plat sur le support de silice correspond à la configuration la plus stable mais l'existence d'une configuration métastable où les plaquettes sont orientées perpendiculairement au support ne peut pas pour autant être exclue.

L'énergie totale ( $E$ ) d'une cristallite composée de deux plaquettes parallèles déposée à plat sur la silice est évaluée à partir de la somme de l'énergie interne ( $E_0$ ) des plaquettes et des énergies d'interaction  $E_{1-2}$ ,  $E_{1-sup}$  et  $E_{2-sup}$  entre plaquettes ou entre une plaquette et le support (équation 4, page 90). Les énergies  $E_{1-sup}$  et  $E_{1-2}$  ont été définies auparavant et  $E_{2-sup}$  représente l'énergie d'interaction entre la seconde plaquette et la surface de silice. Elle est proche de zéro en accord avec les résultats précédents relatifs à l'effet d'écran observé par intercalation d'un feuillet. Quelle que soit la nature du support ( $\text{MoS}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ) en interaction avec un feuillet de  $\text{MoS}_2$ , le même effet d'écran est observé par intercalation d'un monofeuillet entre deux plaquettes ou entre un feuillet et la surface du support. De plus, cet effet d'écran indépendant de la nature de la surface du support augmente avec le nombre de feuillets intercalés comme on pouvait s'y attendre.

#### **IV-2) Cristallites de $\text{MoS}_2$ supportées par la cristobalite- $\beta$**

Tous les calculs de mécanique moléculaire précédents ont été réalisés pour des cristallites de  $\text{MoS}_2$  supportées par différentes surfaces du quartz- $\beta$ . Or parmi les supports de silice, les plans (111) et (100) de la cristobalite- $\beta$  peuvent également être exposés en surface [27]. Aussi, avons-nous étendu notre étude au cas des cristallites de  $\text{MoS}_2$  supportées par un autre modèle de silice tel que la cristobalite- $\beta$ . Le nombre d'atomes de molybdène de chaque plaquette a été maintenu constant à 39 et chaque feuillet présente toujours le plan  $(1\bar{1}00)$  comme arête d'interface. Les plans (100) et (111) en surface de la cristobalite- $\beta$  sont idéalement modélisés par des atomes d'oxygène agencés de manière compacte en rangées et des calculs similaires ont été réalisés afin d'estimer l'influence de la structure de la silice sur les énergies d'interaction avec les cristallites de  $\text{MoS}_2$ . La configuration la plus stable correspond encore à une unique plaquette de  $\text{MoS}_2$  orientée parallèlement au support à une distance de

2.8 Å entre le plan d'atomes de soufre du feuillet et le plan d'atomes d'oxygène du support. Quel que soit le plan de surface des modèles de silice considérés, l'étude d'une série d'empilements d'un à trois feuillets de MoS<sub>2</sub> a révélé que la différence entre les énergies des configurations perpendiculaires et parallèles les plus stables décroît alors que la barrière énergétique à franchir entre ces deux configurations croît lorsque le nombre de feuillets empilés augmente.

Plan de surface de la cristobalite-β	E <sub>1-sup</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
(100)	-509.11
(111)	-454.60

**Tableau 4** : Energie d'interaction E<sub>1-sup</sub> entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> et la cristobalite-β

Pour chacun des plans de la cristobalite étudiés, la configuration la plus stable correspond à un empilement de feuillets parallèles déposé à plat sur la surface de la cristobalite-β et l'énergie d'interaction E<sub>1-sup</sub> peut être déduite. Cette valeur caractérisant les interactions entre la plaquette parallèle à la surface du support est évaluée pour chaque plan de surface de la cristobalite-β (Tableau 4). Les deux structures de silice modélisées stabilisent les plaquettes de MoS<sub>2</sub> déposées à plat sur les plans de surface mais l'empilement de plusieurs feuillets est plus favorisé sur les surfaces de la cristobalite que sur les plans exposés en surface du quartz-β.

#### IV-3) Comparaison des supports de silice ou d'alumine-γ

Une comparaison de l'aptitude des deux supports à stabiliser la phase active MoS<sub>2</sub> peut désormais être établie. Quelle que soit la nature du support (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>), la configuration

la plus stable pour un monofeuillet est toujours celle dans laquelle il est déposé à plat sur le support à une distance de 2.8 Å.

Surface du support considéré		Energies d'interaction (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>MoS<sub>2</sub></b>	MoS <sub>2</sub>	$E_{1-2} = -927$
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	plan (110)	$E_{1-sup} = -649$
	plan (111)	$E_{1-sup} = -1020$
<b>quartz-β</b>	plan (10 $\bar{1}$ 0)	$E_{1-sup} = -588$
	plan (11 $\bar{2}$ 0)	$E_{1-sup} = -537$
	plan (11 $\bar{2}$ 1)	$E_{1-sup} = -558$
<b>cristobalite-β</b>	plan (111)	$E_{1-sup} = -509$
	plan (100)	$E_{1-sup} = -455$

**Tableau 5 :** Les énergies d'interaction entre un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> et différentes surfaces des supports considérés

Cependant au vu des énergies d'interaction relevées dans le tableau 5 la phase active est davantage stabilisée par les plans de surface de l'alumine-γ que par les plans de silice. De plus, quelle que soit la surface des modèles de silice, l'énergie d'interaction  $E_{1-sup}$  qui représente les forces non-liantes entre la phase active et le support est supérieure à l'énergie attractive  $E_{1-2}$  relative aux interactions entre deux feuillets contigus, alors que l'énergie  $E_{1-sup}$  entre un feuillet et le plan (111) de l'alumine-γ est inférieure à cette énergie  $E_{1-2}$ .

C'est pourquoi, les supports de silice comme la surface (110) de l'alumine-γ semblent être préférentiellement recouverts par des feuillets de MoS<sub>2</sub> empilés alors que le plan (111) de l'alumine-γ serait préférentiellement recouvert par plusieurs monofeuillets déposés à plat sur le support. Ce résultat est en accord avec l'aptitude désormais bien reconnue des supports d'alumine à disperser les cristallites de MoS<sub>2</sub> contrairement aux supports de silice [28].

## V) CONCLUSION

Un champ de force approprié a été développé afin de modéliser au moyen de calculs de mécanique moléculaire les cristallites non supportées de MoS<sub>2</sub> et les interactions non-liantes entre la phase active et la surface du support. De tels cristallites non supportées de MoS<sub>2</sub> sont stabilisées en énergie par empilement de plusieurs feuillets parallèles et quelle que soit la nature du support (alumine- $\gamma$  ou silice) la configuration la plus stable correspond à un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> parallèle au support à une distance de 2.8 Å entre le plan de base du feuillet et la surface du support idéalement modélisée par des atomes d'oxygène agencés de manière compacte suivant des rangées. Toutefois, la différence d'énergie entre la configuration perpendiculaire la plus stable et cette configuration parallèle, au même titre que la barrière d'énergie à franchir entre ces deux configurations extrêmes, décroît avec le nombre de feuillets empilés dans la cristallite de MoS<sub>2</sub>. Considérant les énergies d'interaction  $E_{1-sup}$  entre une plaquette de catalyseur et différentes surfaces de l'alumine- $\gamma$  ou de la silice et l'énergie d'interaction attractive  $E_{1-2}$  entre deux feuillets parallèles, les interactions non-liantes entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> et un plan de l'alumine- $\gamma$  sont plus fortes que les interactions similaires entre la même plaquette de MoS<sub>2</sub> et n'importe quelle surface de la silice étudiée dans ce travail. En outre, l'insertion d'une plaquette entre deux feuillets parallèles ou entre une plaquette et la surface du support peut être considérée comme un effet d'écran qui augmente avec le nombre de feuillets intercalés ; de telle sorte qu'un feuillet intermédiaire cache complètement le support.

Comme on a pu le déduire pour des cristallites de MoS<sub>2</sub> supportées par l'alumine- $\gamma$ , la différence d'énergie entre la configuration métastable des empilements de plaquettes orientés perpendiculairement au support et les configurations parallèles correspondantes décroît avec le nombre de feuillets empilés dans la cristallite alors que la barrière en énergie à franchir entre ces deux configurations augmente. Cependant, les interactions entre MoS<sub>2</sub> et la silice,

indépendamment des plans de surface étudiés, sont plus faibles que les forces d'interactions entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> et l'alumine- $\gamma$ . Les énergies d'interaction  $E_{1-sup}$  pour chaque plan de surface des supports modélisés mettent en évidence que l'empilement de plusieurs feuillets parallèles est plus favorisé sur la silice que sur le plan (110) de l'alumine- $\gamma$  alors que la dispersion de monofeuillets déposés à plat sur le plan (111) en surface de l'alumine- $\gamma$  est plus probable. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales qui accordent au support d'alumine- $\gamma$  une aptitude supérieure à la stabilisation des cristallites de MoS<sub>2</sub> dispersées.

## VI) BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1984, **13**, 127
- [2] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefait, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier and J.C. Duchet, *Catal. Today*, 1988, **4**, 39
- [3] S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerma and H.J.W. Elzerman, *Appl. Catal. A*, 1993, **105**, 53, 69
- [4] S. Eijsbouts and G.C. van Leerdam, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**, 347
- [5] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, *J. Catal.*, 1994, **147**, 123
- [6] H. Hattori, K. Tanabe, K. Tanaka and S. Okazaki, '*Proceedings of 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1979
- [7] W.W. Swanson, B.J. Streusand and G.A. Tsigdinos, '*Proceedings of 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*', Climax Molybdenum Co., Golden, CO, 1982
- [8] G. Muralidhar, F.E. Massoth and J. Shabtai, *J. Catal.*, 1984, **85**(1), 44
- [9] F.E. Massoth, G. Muralidhar and J. Shabtai, *J. Catal.*, 1984, **85**(1), 53
- [10] K.C. Pratt, J.V. Sanders and V. Christov, *J. Catal.*, 1990, **124**(2), 416
- [11] K.D. Bronsema, J.L. de Boer and F. Jellinek, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, **540/541**, 15
- [12] T.F. Hayden and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 1987, **103**, 366
- [13] E. Diemann, Th. Weber and A. Müller, *J. Catal.*, 1994, **148**, 288
- [14] B. C. Lippens and J. J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*, ed. B. G. Linsen, New York, 1991, 171
- [15] H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1978, **17**(1), 31

- [16] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**(1), 211
- [17] S.S. Pollack, J.V. Sanders and R.E. Tisher, *Appl. Catal.*, 1983, **8**, 383
- [18] K. C. Pratt, J. V. Sanders and V. Christov, *J. Catal.*, 1990, **124**, 416
- [19] N.-Y. Topsøe and H. Topsøe, *J. Catal.*, 1993, **139**, 631
- [20] W. Zmierczak, Q. Qader and F. E. Massoth, *J. Catal.*, 1987, **106**, 65
- [21] V.I. Zaikovskii, L.M. Plyasova, V.A. Burmistrov, A.N. Startsev and I. Yu, *Appl. Catal.*, 1984, **11**, 15
- [22] F. Delannay, *Appl. Catal.*, 1985, **16**, 135
- [23] B.S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen and F. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3868
- [24] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, *J. Catal.*, 1994, **147**, 123
- [25] S. Srinivasan, A. K. Datye and C. H. F. Peden, *J. Catal.*, 1992, **137**, 513
- [26] Ph. Faye, E. Payen and D. Bougeard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**(13), 2437
- [27] A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J.P. Gallas, J.F. Hemid, J.C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau and Y. Grillet, *Adv. Col. Int. Sci.*, 1990, **33**, 91
- [28] C. Mauchausse, H. Mozzanega, P. Turlier and J. A. Delmon in "Proceedings, 9th International congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M.J. Phillips and M. Ternan, ed.), Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988, 775

*IV<sup>ème</sup> PARTIE*

*ÉTUDE QUANTIQUE D'UNE CRISTALLITE DE MoS<sub>2</sub> ET  
MODÉLISATION DES LIAISONS COVALENTES  
AVEC LE SUPPORT*

## I) INTRODUCTION

Jusqu'alors, les interactions modélisées entre la phase active et le support ont été supposées exclusivement non-liantes (Coulomb et van der Waals). Les résultats des calculs de mécanique moléculaire ont mis en évidence une orientation préférentielle d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> déposé parallèlement à la surface du support, et ce quelle que soit la nature de celui-ci. Or l'existence de liaisons covalentes fortes entre les cristallites de MoS<sub>2</sub> et l'alumine- $\gamma$  reste très discutée [1-5], ce qui conduit certains auteurs [3, 6] à proposer une orientation perpendiculaire des feuillets de MoS<sub>2</sub> par rapport à la surface de l'alumine. Cette hypothèse repose sur l'existence d'une faible proportion de liaisons covalentes de type Mo-O-Al entre la phase active et le support dont la caractérisation est difficile à effectuer compte tenu des limites de détection des analyses spectroscopiques utilisées. La modélisation d'une plaquette de MoS<sub>2</sub> accrochée par des liaisons covalentes à l'alumine- $\gamma$  se présente donc comme un moyen de substitution aux méthodes d'analyse traditionnelles pour la compréhension de ce type d'accrochage de la phase active au support.

L'étude qui fait l'objet de ce chapitre comporte deux approches théoriques complémentaires. La première consiste à modéliser à l'aide de calculs de mécanique moléculaire l'accrochage par des liaisons covalentes Mo-O-Al de la plaquette rectangulaire comportant 39 atomes de molybdène précédemment étudiée à une surface idéale de l'alumine- $\gamma$ . La seconde approche vise à utiliser une méthode quantique de modélisation de ces interactions entre le support et la phase active afin de pouvoir envisager des modèles de taille raisonnable par rapport aux systèmes réels ; le choix s'est porté sur la technique de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans l'impossibilité de représenter par un calcul quantique une plaquette de MoS<sub>2</sub> comprenant 117 atomes dont 39 de molybdène supportée par l'alumine- $\gamma$ , cette seconde approche a d'abord déterminé un fragment de MoS<sub>2</sub> optimal pour le

travail de modélisation. Elle permettra en outre d'observer l'influence des liaisons de type Mo-O-Al créées sur cette même entité. La longueur de la liaison Mo-O est déterminée et l'étude de l'énergie du système en fonction de l'angle Mo-O-Al est comparée aux résultats de mécanique moléculaire concernant l'orientation des feuillets de MoS<sub>2</sub> liés à la surface du support oxyde obtenus dans la première partie de ce chapitre. En préambule de cette étude des interactions liantes entre la phase active et le support, une brève comparaison de la méthode quantique ab initio au niveau Hartree-Fock et de la DFT est établie sur la base des résultats structuraux issus de calculs effectués sur des petites entités telles que les espèces isoélectroniques Si(OH)<sub>4</sub> ou Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## II) ÉTUDE DES LIAISONS ENTRE UN FEUILLET DE MoS<sub>2</sub> ET LE SUPPORT PAR MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE

### II-1) Rôle des étapes de préparation du catalyseur

Un catalyseur d'hydrodésulfuration (HDS) est préparé par dépôt selon une méthode d'imprégnation d'une solution de sel de molybdène sur un support oxyde de grande aire spécifique. Cette étape d'imprégnation est suivie d'un séchage et d'une calcination sous air à 500°C, afin d'obtenir le précurseur oxyde. Ce précurseur est ensuite activé par sulfuration sous un flux gazeux composé d'un mélange de sulfure d'hydrogène et de dihydrogène à une température de l'ordre de 400°C. Après sulfuration, le catalyseur actif est constitué de nanocristaux de disulfure bien dispersés à la surface du support.

Des analyses par microscopie électronique à transmission (TEM) sur des systèmes non poreux ont montré un changement de morphologie et d'orientation de la phase active par rapport à la surface du support durant la dernière étape de sulfuration [3, 7]. Ces analyses associées aux résultats de Pratt et al. [2] ont permis de proposer une orientation perpendiculaire des feuillets de MoS<sub>2</sub> à la surface du support alors que des études antérieures par spectroscopie infrarouge [8], par analyses de surface XPS [9] ou par adsorption de CO<sub>2</sub> [10] prétendaient à une orientation parallèle des cristallites de MoS<sub>2</sub> par rapport à la surface du support. L'existence d'interaction covalente entre le support et la phase active est donc encore controversée. Par exemple, la dernière étape de sulfuration du précurseur oxyde est supposée rompre toutes les liaisons de type Mo-O-Al créées lors de l'imprégnation considérée comme une étape d'adsorption d'entités oxomolybdéniques à la surface du support [4]. La rupture de ces liaisons conduirait à un réarrangement structural de la phase active favorisant l'empilement de feuillets ou la dispersion de plusieurs feuillets reposant à plat sur le support comme les calculs de mécanique moléculaire exposés au chapitre précédent ont pu le démontrer.

Toutefois, quelques liaisons de type Mo-O-Al difficilement observables par les techniques spectroscopiques habituelles ne pourraient-elles pas subsister ? C'est ce que laissent supposer les analyses par IETS (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) effectuées par Diemann et al. [6], seule technique ayant permis jusqu'à présent la caractérisation des liaisons de type Mo-O-Al.

## II-2) Propositions de modèles

Deux grandes catégories de plans apparaissent en bordure d'une cristallite de MoS<sub>2</sub> : les plans de base composés d'atomes de soufre ainsi que les plans (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) considérés comme les arêtes les plus stables. Une coupe perpendiculaire au plan de base et suivant les plans respectifs (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) de deux feuillets contigus est schématisée en figure 1.

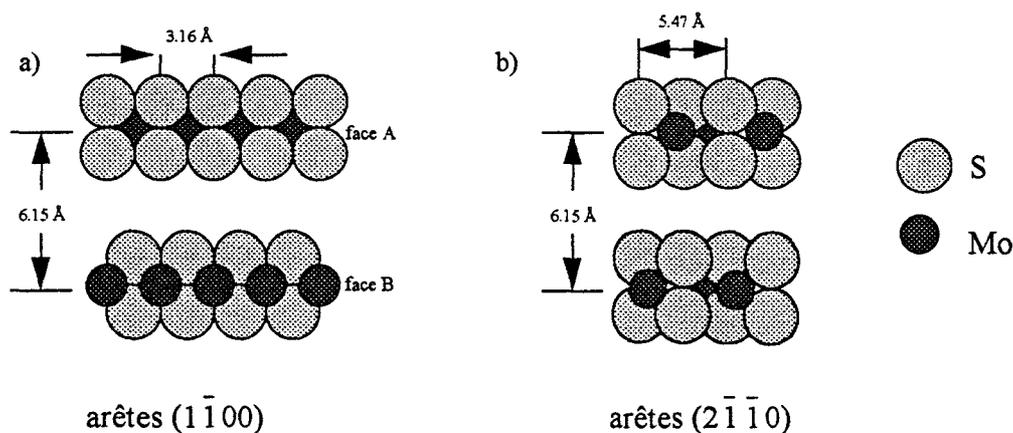
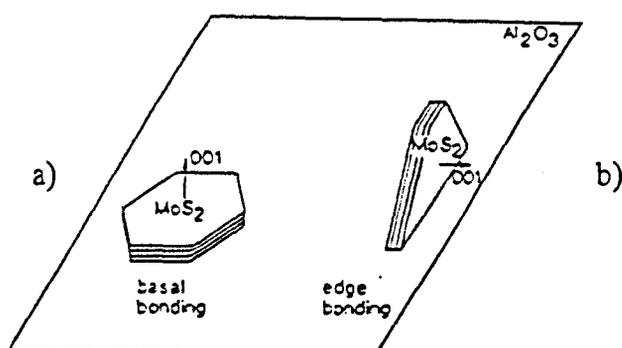


Figure 1 : Vue en coupe des plans (1 $\bar{1}$ 00) (a) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) (b) de feuillets contigus de MoS<sub>2</sub>

Ces plans particuliers des plaquettes de MoS<sub>2</sub> ont un rôle essentiel dans toute interaction avec l'alumine- $\gamma$  dont le plan de surface (110) composé d'atomes d'oxygène agencés suivant des rangées parallèles apparaît comme le plus stable [11-12]. Cette surface de l'alumine peut donc agir sur une plaquette de sulfure de molybdène déposée à plat par des interactions

non-liantes entre les plans d'atomes d'oxygène du support et les plans d'atomes de soufre de la phase active. L'étude de ces interactions par des calculs de mécanique moléculaire a fait l'objet du chapitre précédent. Toutefois, considérant que les arêtes de la plaquette de MoS<sub>2</sub> composées d'atomes de molybdène insaturés, donc partiellement instables, peuvent être stabilisées par des liaisons covalentes avec la surface de l'alumine- $\gamma$ , il est possible d'envisager l'existence de cristallites de MoS<sub>2</sub> liées au support par une arête. Ces dernières présenteraient leur axe c parallèle à la surface du support (Figure 2)

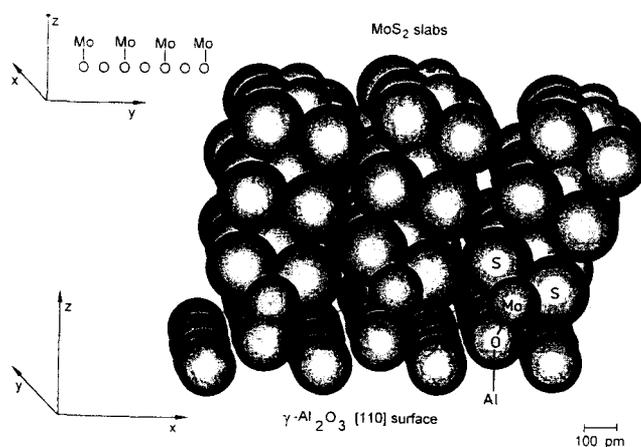


**Figure 2 :** Cristallites de MoS<sub>2</sub> supportées par l'alumine selon Haydén et al. [3]  
a) Interaction non-liante avec le support    b) Liaison au support par une arête

Ces considérations de stabilité des plans de surface conduisent à l'étude par mécanique moléculaire de deux modèles mettant en évidence des liaisons covalentes de type Mo-O-Al entre la phase active et le support. Ces deux modèles consistent chacun en une plaquette rectangulaire de MoS<sub>2</sub> composée de 117 atomes dont 39 de molybdène liée au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ . La plaquette de MoS<sub>2</sub> est tronquée suivant une arête ( $1\bar{1}0\ 0$ ) et ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ) respectivement dans le premier et le second modèle.

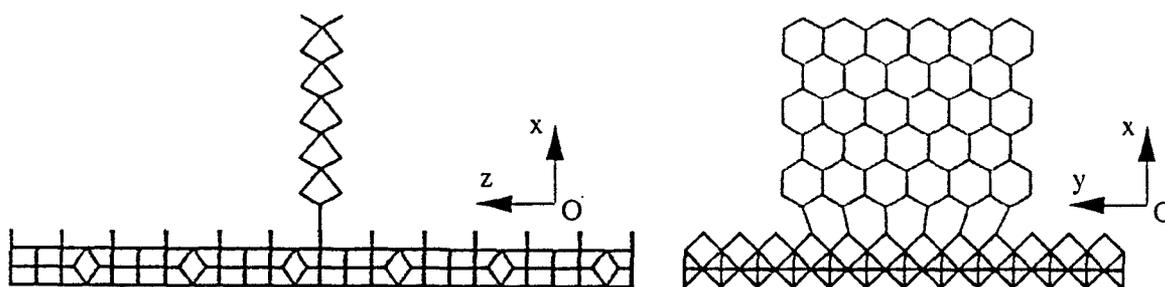
## II-2a) Feuille de MoS<sub>2</sub> lié au plan (110) de l'alumine- $\gamma$ par son arête (1 $\bar{1}$ 00)

Diemann et al. [6] ont modélisé un arrangement de feuillets représenté par la figure 3 où chaque plaquette de MoS<sub>2</sub> est liée aux rangées d'atomes d'oxygène de la surface du support par une arête (1 $\bar{1}$ 00). Dans cette configuration, chacun des atomes de molybdène de l'arête (1 $\bar{1}$ 00) distants de 3.16 Å est lié à un atome d'oxygène sur deux d'une même rangée de la surface (110) de l'alumine- $\gamma$ , ce qui correspond à un espacement de 5.58 Å. De plus, chacune des trois plaquettes de MoS<sub>2</sub> représentées sur ce schéma est liée aux rangées contiguës de la face (110) de l'alumine- $\gamma$ . Or ce plan de surface particulier de l'alumine- $\gamma$  est composé de rangées d'atomes d'oxygène distantes de 3.95 Å et sur une même rangée, l'agencement compact induit une distance de 2.79 Å entre atomes d'oxygène voisins alors que l'arête (1 $\bar{1}$ 00) du feuillet de MoS<sub>2</sub> est, quant à elle, composée uniquement d'atomes de molybdène distants de 3.16 Å (Figure 1). Le modèle présenté par Diemann et al. [6] en figure 3 semble bien peu réaliste compte tenu des distances géométriques entre plans d'atomes de molybdène des feuillets de MoS<sub>2</sub> (6.15 Å) et entre rangées d'atomes d'oxygène de la surface choisie de l'alumine- $\gamma$  (3.95 Å).



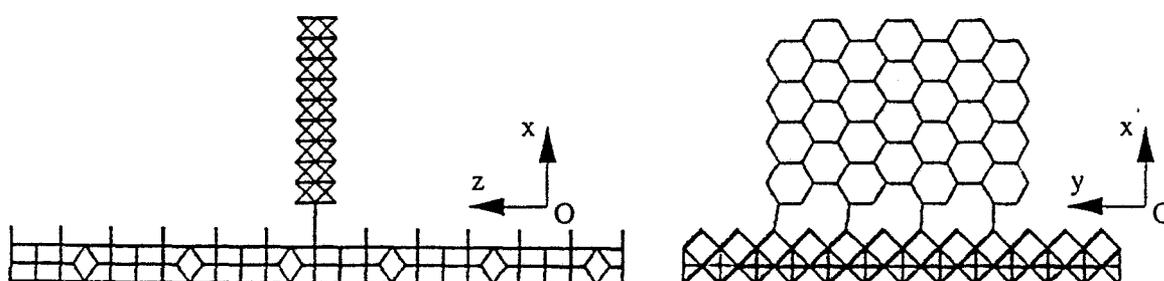
**Figure 3 :** Ajustement de trois feuillets de MoS<sub>2</sub> liés à la face (110) de l'alumine- $\gamma$  par leur arête (1 $\bar{1}$ 00) selon Diemann et al. [6]

En figure 4 est représenté un autre modèle utilisant des plans de coupe identiques, c'est-à-dire une arête  $(1\bar{1}00)$  pour le feuillet de  $\text{MoS}_2$  et le plan  $(110)$  pour la surface de l'alumine- $\gamma$ , mais où les atomes de molybdène de l'arête sont liés aux atomes d'oxygène adjacents d'une même rangée. Le manque de concordance géométrique entre les atomes de molybdène de la plaquette et les atomes d'oxygène du support induit des liaisons covalentes présentant chacune un angle Mo-O-Al différent. Cette diversité des angles Mo-O-Al risque d'ores et déjà de fournir d'importantes contraintes déstabilisantes à l'interface.



**Figure 4 :** Liaison d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  avec le plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  par son arête  $(1\bar{1}00)$

II-2b) Feuillet de  $\text{MoS}_2$  lié au plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  par son arête  $(2\bar{1}\bar{1}0)$



**Figure 5 :** Liaison d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  avec le plan  $(110)$  de l'alumine- $\gamma$  par son arête  $(2\bar{1}\bar{1}0)$

Le modèle présenté en figure 5 correspond à la proposition de Hayden et al. [3] où la distance entre atomes de molybdène de l'arête ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ) est inférieure de 2% à la distance entre un atome d'oxygène sur deux d'une rangée de la surface (110) de l'alumine- $\gamma$ . En fait, la distance entre atomes de molybdène d'une même arête ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ) est de 5.47 Å (figure 1) alors que le double de la distance entre atomes d'oxygène adjacents d'une même rangée est de 5.58 Å.

### II-3) Les calculs de mécanique moléculaire

Les résultats des analyses par IETS (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) de Diemann et al. [6] fournissent une valeur de 1.85 Å pour la distance Mo-O et un angle Mo-O-Al de l'ordre de 140°. Nous choisissons d'assimiler les constantes de force d'élongation des liaisons Mo-O et de déformation d'angle O-Mo-S aux constantes d'élongation des liaisons Mo-S et de déformation d'angle S-Mo-S présentées au chapitre 2 (Tableau 2, page 50). Quant aux angles Mo-O-Al, ils sont représentés par une fonction potentiel de type "three term Fourier Potential" paramétrée selon le champ de force "Universal Force Field". L'ensemble des paramètres utilisés dans les calculs de mécanique moléculaire sont regroupés dans le tableau 1.

Forces	Fonctions potentiel	paramètres à l'équilibre
Mo-O élongation	harmonique	$k(r_{ij}) = 1165.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $r_o = 1.85 \text{ \AA}$
O-Mo-S déformation d'angle	"cosine-periodic"	$k(\theta_{ijk}) = 1585.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $n = 4$
Al-O-Mo déformation d'angle	"three-term Fourier Potential"	$k(\theta_{ijk}) = 577.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_o = 134^\circ$

**Tableau 1** : Modélisation des interactions liantes entre MoS<sub>2</sub> et l'alumine- $\gamma$

Dans ces calculs et conformément aux hypothèses du chapitre précédent, les atomes constituant le support sont considérés en position fixe et seule la structure de la plaquette de MoS<sub>2</sub> est relaxée. En utilisant les résultats des calculs de mécanique moléculaire préalablement définis (Tableau 1) et ceux du chapitre précédent, une comparaison des énergies des configurations avant et après relaxation d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> tronqué suivant une arête (1 $\bar{1}$ 00) ou (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) en interaction liante ou non-liante avec la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  est établie dans le tableau 2. Dans leur état initial, les modèles perpendiculaires à la surface du support présentant les plans (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) sans interaction covalente sont situés à la verticale d'une rangée d'atomes d'oxygène avec une distance d'interface optimale de 3.4 Å. Les feuillets (1 $\bar{1}$ 00) et (2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0) liés de façon covalente correspondent dans leur état initial aux modèles présentés en figure 4 et figure 5 avec une distance d'interface de 1.85 Å.

Modèle de feuillet	Etat initial		Après relaxation	
	Energie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Position	Energie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Position
(1 $\bar{1}$ 00) non-lié	561.4	perpendiculaire	51.2	parallèle
(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) non-lié	541.3	perpendiculaire	28.7	parallèle
(1 $\bar{1}$ 00) lié	609.7	perpendiculaire	434.5	perpendiculaire distorsions
(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) lié	256.2	perpendiculaire	198.7	perpendiculaire distorsions

**Tableau 2 :** Comparaison des positions et des énergies d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> sur le plan (110) de l'alumine en fonction de la nature des liaisons entre la phase active et le support

Une première comparaison des énergies d'un même feuillet, dans sa configuration initiale, lié ou non aux atomes d'oxygène de la surface de l'alumine est effectuée. Dans l'état

initial non relaxé, la création de liaisons covalentes fortes stabilise le feuillet tronqué suivant son arête ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ) et déstabilise le feuillet lié par son arête ( $1\bar{1}00$ ). Cette déstabilisation trouve partiellement son explication dans l'absence de concordance géométrique entre les atomes de molybdène du feuillet et la rangée d'atomes d'oxygène du support. En effet, pour chaque valeur de l'angle Mo-O-Al très éloignée de la position d'équilibre, une augmentation notable d'énergie est prise en compte dans les calculs de mécanique moléculaire. Après relaxation du système, chacun des feuillets de MoS<sub>2</sub> liés au support demeure perpendiculaire à la surface de ce dernier. A l'inverse, les monofeuillets en interaction non-liante avec le support sont orientés après relaxation parallèlement à la surface du support avec une distance de 2.8 Å entre le plan d'atomes d'oxygène du support et le plan d'atomes de soufre du feuillet de MoS<sub>2</sub>. De ce fait, les liaisons covalentes à l'interface et en particulier la partie angulaire Mo-O-Al du potentiel qui en découle auraient tendance à maintenir le feuillet perpendiculaire au support. Cependant, un feuillet en interaction non-liante reposant à plat sur la surface de l'alumine est plus stable que ce même feuillet lié au support et orienté perpendiculairement.

De plus, quel que soit le modèle considéré (Figures 4 et 5) et en dépit d'une meilleure correspondance géométrique dans la seconde proposition (Figure 5), les liaisons Mo-O entre les feuillets et le support induisent des distorsions importantes au niveau de l'arête du feuillet, comparables à des cisaillements de la plaquette à proximité d'une liaison Mo-O-Al. Ces distorsions sont causées par la faible distance entre les atomes de soufre voisins des atomes de molybdène liés au support et les atomes d'oxygène des rangées contiguës aux liaisons covalentes Mo-O-Al. Cette observation résulte de la modification des forces répulsives non-liantes à courte distance aux environs d'une liaison covalente.

Si comme dans les modèles envisagés on considère des interactions entre rangées complètes d'atomes, la phase active du catalyseur ne semble pas être stabilisée par la présence de liaisons covalentes entre les feuillets de MoS<sub>2</sub> et la surface (110) de l'alumine- $\gamma$ .

Toutefois, les nombreuses simplifications opérées dans la modélisation de ces liaisons covalentes de type Mo-O-Al par des calculs de mécanique moléculaire ne donnent qu'un caractère qualitatif aux résultats. Vu le manque de correspondance géométrique et les distorsions observées lors de la relaxation du système, il est nécessaire d'étudier ces liaisons covalentes par des techniques complémentaires non tributaires d'artifices introduits par un processus de paramétrisation et d'envisager la possibilité d'accrochage local des cristallites de MoS<sub>2</sub> sur le support sans accord géométrique périodique.

L'alternative quantique suppose l'utilisation de plus petites entités de phase active, constituées d'un maximum d'une trentaine d'atomes dont une dizaine d'atomes de molybdène, et un modèle très simplifié de la surface de l'alumine limité à un ou deux tétraèdres de type Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. De telles entités de MoS<sub>2</sub> sont difficilement détectables en microscopie électronique à haute résolution (HREM) mais pourraient néanmoins exister comme l'ont suggéré Eijsbouts et al. [13]. Cette étude a été menée en utilisant une méthode de la fonctionnelle de la densité, plus rapide que les méthodes ab initio Hartree-Fock et moins exigeante en capacité de calcul. Le choix d'un modèle de feuillet possédant des caractéristiques de symétrie adéquates et représentant la phase active de manière convenable devient donc l'étape suivante de cette étude.

### III) MODÉLISATION D'UNE CRISTALLITE DE MoS<sub>2</sub> AU MOYEN DE LA DFT

Différentes études antérieures utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectuées sur des cristallites saturées ou insaturées de sulfure de molybdène [14, 15], cette insaturation de coordination constituant les sites actifs du catalyseur d'hydrotraitement. Après un rappel de ces premières investigations réalisées sur de petits modèles, la modélisation d'une cristallite de MoS<sub>2</sub> de taille plus importante, donc plus proche de la réalité, est présentée. Celle-ci est devenue possible grâce au développement conjoint des algorithmes de la fonctionnelle de la densité tels que le programme ADF (Amsterdam Density Functional) et des performances des stations de travail toujours plus rapides et dont les capacités de mémoire ne cessent de croître.

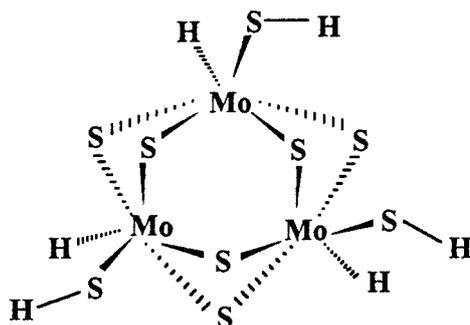
#### III-1) Les différentes approches réalisées au moyen de la DFT

##### III-1a) Structure et réactivité de H<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>9</sub>

Mitchell et al. [14] ont utilisé la DFT pour modéliser la structure et les propriétés électroniques d'une cristallite de sulfure de molybdène. Leur but était de calculer la structure optimale d'un site catalytique, les propriétés électroniques du catalyseur et ses modes d'interaction avec les molécules adsorbées afin de proposer un schéma réactionnel du processus d'hydrotraitement.

Dans un premier temps, ils ont calculé les énergies et les densités électroniques de petites entités considérées comme des fragments d'un feuillet de sulfure de molybdène actif en hydrotraitement dont la formule stœchiométrique est : Mo<sub>27</sub>S<sub>54-x</sub> (x = 1-6) [16]. Cependant, une structure de type Mo<sub>27</sub>S<sub>54</sub> est beaucoup trop importante pour être modélisée par une théorie quantique, même si la DFT est une méthode moins exigeante que les calculs ab initio au

niveau Hartree-Fock. De ce fait, les premières investigations de Mitchell et al. [14] utilisant la DFT ont été réalisées sur des fragments représentatifs d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> en choisissant une entité H<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>9</sub> (Figure 5).

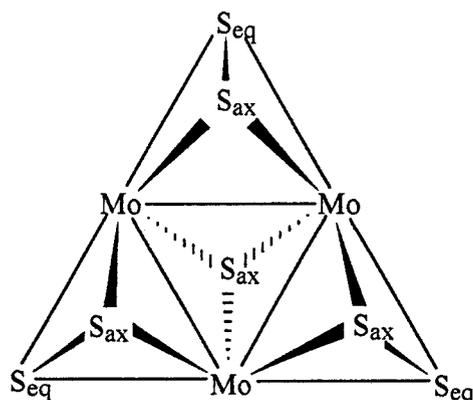


**Figure 5** : Modèle d'une fragment de feuillet de MoS<sub>2</sub> [14]

Dans cette structure, les atomes de molybdène possède une coordinence octaédrique et les angles comme les longueurs de liaison correspondent aux valeurs expérimentales du sulfure de molybdène massif. La valence des atomes de soufre liés à un unique atome de molybdène est saturée par une liaison covalente avec un atome d'hydrogène et l'électroneutralité de ce modèle est respectée en saturant également la valence des atomes de molybdène par un atome d'hydrogène. Cela permet de considérer une entité H<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>9</sub> électriquement neutre où les atomes de molybdène ont un degré d'oxydation +IV et les atomes de soufre -II, comme dans le sulfure de molybdène massif. En dépit de l'absence globale de charge, l'environnement électronique de chacun des atomes de molybdène de ce fragment est différent de celui des atomes de molybdène dans la structure massif de MoS<sub>2</sub>. C'est pourquoi nous choisirons de modéliser des petits fragments de feuillets de MoS<sub>2</sub> où les valences des atomes de molybdène ne subissent pas les perturbations dues à la présence immédiate d'un atome d'hydrogène.

### III-1b) Structure et réactivité de $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$

Parallèlement à la précédente étude de la structure et de la réactivité du fragment  $\text{H}_6\text{Mo}_3\text{S}_9$  [14], Weber et al. [15] utilisaient le programme ADF (Amsterdam Density Functional) pour modéliser un fragment de type  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$  (Figure 6) dont la structure se rapproche de l'entité  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2+}$  largement étudiée par Müller et al. [17]. La théorie de la fonctionnelle de la densité a ainsi permis de comparer l'énergie des différents modèles où les atomes de soufre situés en position équatoriale ou axiale, respectivement représentés par  $\text{S}_{\text{eq}}$  et  $\text{S}_{\text{ax}}$  (Figure 6), ont été retirés du modèle  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$ .



**Figure 6 :** Fragment  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$  modélisé par Weber et al. [15]

Le choix de l'approximation locale de la densité (LDA), l'application de la correction non-locale du gradient (GGA) au cours de la procédure itérative SCF ou le calcul de cette correction non-locale en fin de procédure itérative SCF réalisée suivant l'approximation LDA ont permis de comparer les différentes approximations disponibles et applicables à la modélisation du fragment  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$ . Nous choisirons ces travaux comme base de nos premiers essais de modélisation de  $\text{MoS}_2$  au moyen de la DFT.

## III-2) Différents essais de modèles

### III-2a) L'approche théorique

Suite aux divers résultats de calculs effectués par différents groupes de recherche [14, 15], nous avons choisi d'appliquer la DFT à la modélisation de MoS<sub>2</sub> à l'aide du programme ADF (Amsterdam Density Functional) implanté sur une station de travail Silicon Graphics Indigo<sup>2</sup> dotée d'un processeur R4400. Ces calculs préliminaires ayant pour but de choisir le fragment d'un feuillet le plus représentatif de la structure de MoS<sub>2</sub> utilisent l'approximation locale de la densité (LDA) définie par les formules de Vosko et al. [18].

Dans une première approche, nous utilisons la base double-zêta (DZ) composée de fonctions d'onde de type Slater (STO) sans terme de polarisation dans laquelle les différentes couches électroniques internes de chacun des atomes du modèle sont considérées comme gelées. Les calculs effectués nous permettront d'évaluer, par comparaison des grandeurs géométriques de la structure relaxée avec les valeurs expérimentales, le modèle le plus représentatif de la structure de MoS<sub>2</sub> massique.

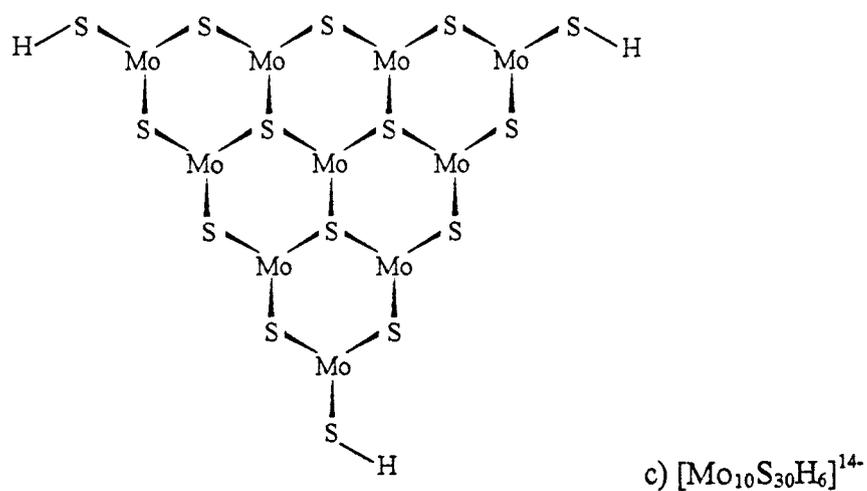
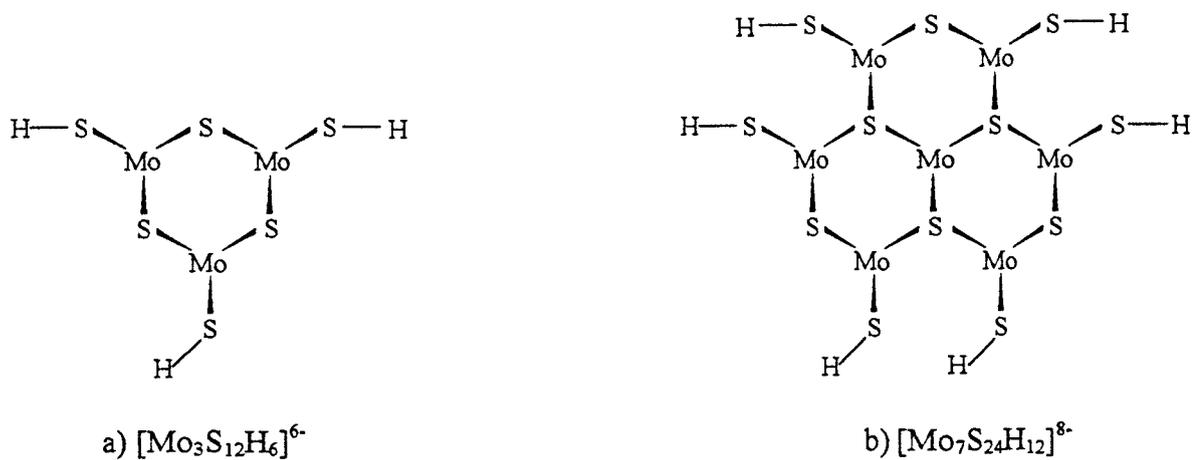
Pour chacun des modèles envisagés, le degré d'oxydation des atomes de molybdène est imposé égal à +IV et celui des atomes de soufre à -II, dans le but de respecter la composition stœchiométrique de MoS<sub>2</sub>. La valence de chaque atome de soufre situé en bordure du modèle et lié à un unique atome de molybdène est saturée par un atome d'hydrogène. Quant à la coordinence des atomes de molybdène présents sur les arêtes du modèle, elle est insaturée ou saturée par des groupes S-H afin de réduire la charge totale à répartir sur le fragment représentatif d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub>.

### III-2b) Les différents fragments de MoS<sub>2</sub> dits saturés ou insaturés

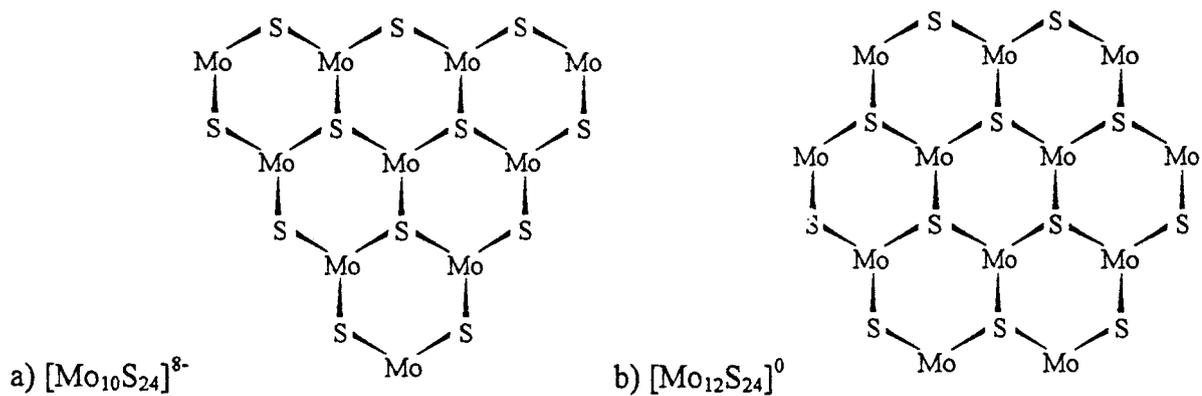
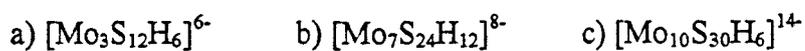
Trois fragments saturés de taille croissante et dans lesquels la coordinence six des atomes de molybdène est assurée par des ponts sulfures ou par des groupes S-H sont étudiés au moyen de la DFT.

Les modèles [Mo<sub>3</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>, [Mo<sub>7</sub>S<sub>24</sub>H<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> et [Mo<sub>10</sub>S<sub>30</sub>H<sub>6</sub>]<sup>14-</sup> sont initialement construits sur la base des données cristallographiques de la structure massique de MoS<sub>2</sub> ; les longueurs des liaisons Mo-S sont de 2.418 Å et les distances entre plans d'atomes de soufre d'un même feuillet sont de 3.16 Å. Ces valeurs géométriques issues des données cristallographiques de la maille élémentaire hexagonale du sulfure de molybdène serviront de référence dans l'évaluation de la représentativité du modèle. Une projection perpendiculaire au plan de base du feuillet (plan d'atomes de soufre) de chacun des trois modèles saturés [Mo<sub>3</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>, [Mo<sub>7</sub>S<sub>24</sub>H<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> et [Mo<sub>10</sub>S<sub>30</sub>H<sub>6</sub>]<sup>14-</sup> est représentée schématiquement en figures 7a, 7b et 7c. Chacune de ces projections caractérise le modèle étudié dans sa configuration initiale avant l'étape d'optimisation de sa géométrie.

Une seconde approche consiste à représenter un feuillet de MoS<sub>2</sub> par une plaquette partiellement insaturée telle que [Mo<sub>10</sub>S<sub>24</sub>]<sup>8-</sup> ou [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>]<sup>0</sup> où les groupes S-H simplement liés en bordure des cristallites sont retirés. En effet, il a été montré expérimentalement que ces groupes S-H les plus labiles des plaquettes de MoS<sub>2</sub> sont éliminés lors de la réduction du catalyseur sous un courant de dihydrogène [19]. Le retrait de ces groupes S-H de bord impose donc une coordinence insaturée aux atomes de molybdène correspondants qui peuvent constituer des sites d'adsorption pour les molécules soufrées.



**Figure 7 :** Différents fragments saturés d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$



**Figure 8 :** Fragment partiellement insaturé d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$



En effet, il est admis que les atomes de molybdène situés en bordure des plaquettes de MoS<sub>2</sub> et partiellement insaturés constituent les sites catalytiques actifs en HDS des catalyseurs à base de sulfure de molybdène supporté par l'alumine- $\gamma$ . La taille optimale d'une plaquette de forme hexagonale correspond à une structure comprenant 27 atomes de molybdène dont 9 partiellement insaturés en bordure du feuillet. Cette structure Mo<sub>27</sub>S<sub>54</sub>, avec un tiers d'atomes de molybdène tétracoordinés parmi l'ensemble des atomes de molybdène de la plaquette, correspond à la stœchiométrie conduisant à la meilleure activité catalytique intrinsèque mesurée expérimentalement en HDS [20-21]. Par ailleurs, le retrait des 18 groupes S-H simplement liés aux 9 atomes de molybdène situés en bordure de la plaquette permet la réduction de la charge totale répartie sur la structure ; en l'occurrence la charge totale est nulle pour l'entité stœchiométrique Mo<sub>27</sub>S<sub>54</sub>. Toutefois, cette structure Mo<sub>27</sub>S<sub>54</sub> possède une taille trop importante pour être modélisée au niveau quantique (DFT) par les moyens dont nous disposons.

Le rapport de 0.33 entre le nombre d'atomes de molybdène insaturés en bordure du feuillet et le nombre total d'atomes de molybdène est néanmoins maintenu dans la structure [Mo<sub>10</sub>S<sub>24</sub>]<sup>8-</sup>. Cette dernière est modélisable au moyen de la DFT et sa projection dans le plan de base du feuillet est présentée en figure 8a. Ce dernier fragment est déduit du modèle [Mo<sub>10</sub>S<sub>30</sub>H<sub>6</sub>]<sup>14-</sup> (Figure 7c) par retrait des groupes S-H saturant la valence des atomes de molybdène de bord. La charge globale du fragment en est réduite ; cependant, un excédent de charge négative persiste. Quant au modèle [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>]<sup>0</sup> présenté en figure 8b, bien que présentant un rapport de 0.5 entre le nombre d'atomes de molybdène tétracoordinés et le nombre total d'atomes de molybdène, il correspond à la première structure non chargée représentative de la phase active en HDS et modélisable au moyen de la DFT. De plus, ce modèle homothétique des représentations d'un feuillet isolé de MoS<sub>2</sub> présentées par Drew et al. [22] possède la forme d'une plaquette hexagonale.

### III-2c) Les résultats des calculs utilisant la DFT

La structure lamellaire des feuillets de MoS<sub>2</sub> observée dans chacun des modèles présentés ci-dessus permet l'application de la symétrie Cs dans tout calcul d'optimisation de la géométrie de ces fragments de phase active. Le plan de symétrie est en outre confondu avec le plan d'atomes de molybdène inséré entre les deux plans de base constitués d'atomes de soufre. La présence d'un ou plusieurs éléments de symétrie tel qu'un plan, un centre de symétrie ou un axe de rotation rend les atomes du modèle équivalents entre eux par une opération de symétrie et permet la réduction du temps de calcul imparti à chaque itération (SCF) dans la résolution des équations de Kohn-Sham par diminution du nombre d'intégrales calculées. De surcroît, la capacité de mémorisation allouée au calcul de ces intégrales est réduite d'autant. En règle générale, un élément de symétrie accroît la rapidité de convergence du calcul d'un facteur deux et divise d'un facteur équivalent l'espace mémoire nécessaire. La composition de plusieurs opérations de symétrie pour un même modèle amplifie ce phénomène d'où l'intérêt crucial dans tout calcul de choisir un modèle présentant un maximum d'éléments de symétrie.

Les premiers essais d'optimisation de la géométrie des modèles totalement saturés (Figures 7a, 7b, 7c) ont conduit à une oscillation des calculs itératifs de l'énergie, ne permettant pas d'atteindre les critères de convergence retenus. De plus, la difficulté à répartir convenablement l'excédent de charge de ces différents modèles rend la procédure itérative SCF de résolution des équations de Kohn-Sham particulièrement lente. Ces problèmes de transfert de charge ont été également rencontrés dans l'étude des cristallites de sulfure de ruthénium avec la méthode semi-empirique "Extended Hückel Theory" [23]. Des tentatives de rééquilibrage des charges en répartissant les atomes de soufre et en saturant par un atome d'hydrogène les atomes de soufre liés à un seul atome de ruthénium n'ont pas été satisfaisantes et le choix de calculs plus sophistiqués au niveau Hartree-Fock périodique a alors été retenu.

Suite à de nombreux essais, utilisant la base double-zêta (DZ) pour l'ensemble des atomes, la convergence géométrique pour les deux premiers modèles (Figures 7a et 7b) a pu être atteinte après avoir appliqué une restriction structurale aux groupements S-H de bordure du feuillet, en l'occurrence la longueur des liaisons S-H et l'angle des liaisons Mo-S-H sont respectivement imposés à 1.251 Å et 109.5°. Une diminution de la sévérité des critères de convergence de la procédure SCF sera néanmoins nécessaire lors des premiers cycles d'optimisation de la géométrie du modèle  $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{30}\text{H}_6]^{14-}$  et de son homologue  $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{24}]^{8-}$  partiellement insaturé, optimisation qui n'a pu être achevée en raison de la durée des calculs pour chacun de ces deux modèles. De ce fait, les résultats fournis pourraient être entachés d'une erreur provenant de la convergence modifiée dans la procédure itérative SCF au cours des différentes étapes répétées d'optimisation de la géométrie. En dépit de l'augmentation du nombre d'atomes dans le modèle  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$ , l'absence de charge globale permet de réduire notablement le nombre de cycles au cours de l'optimisation de la géométrie comme le nombre de pas dans la procédure SCF lors de sa représentation au moyen de la DFT qui apparaît d'ores et déjà comme la plus favorable.

A l'issue de ces premiers résultats générés par le programme ADF utilisant la base DZ pour l'ensemble des atomes, l'excès de charge à répartir sur les différentes entités semble être la cause des problèmes de convergence rencontrés jusqu'alors. Ces problèmes de transfert de charge sont potentiellement corrélés à la modélisation de cristallites composées de sulfure d'éléments de transition tels que  $\text{MoS}_2$  ou  $\text{RuS}_2$  [23] ; en effet, ils n'apparaissent pas lors de la modélisation de petites entités saturées par des groupes hydroxyles telles que  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$  ou  $\text{Si}(\text{OH})_5^-$  [24]. Dans nos calculs, ces excès de charge pourraient éventuellement être rééquilibrés par l'usage de bases plus élaborées incluant un terme de polarisation (DZP) ainsi que des fonctions diffuses. Cependant, de telles fonctions diffuses ne sont disponibles que

pour un nombre très limité d'éléments chimiques et sont très exigeantes en capacité informatique.

Par application d'une restriction structurale aux groupements S-H des modèles totalement saturés et d'une modification des critères de convergence de la procédure SCF pour les structures possédant un grand excès de charge, les résultats de l'optimisation de la géométrie des différents modèles avec la base DZ sont présentés dans le tableau 3. Pour simplifier l'écriture, les atomes de molybdène hexacoordinés ou tétracoordinés sont respectivement symbolisés par Mo<sub>(6)</sub> et Mo<sub>(4)</sub>. De manière analogue, un atome de soufre lié à trois ou deux atomes de molybdène est symbolisé par S<sub>(3)</sub> ou S<sub>(2)</sub> alors qu'un atome de soufre d'un groupement S-H des modèles totalement saturés est noté S<sub>(H)</sub>. Dans ce tableau, les distances moyennes des différentes liaisons Mo-S dépendantes de la coordination des atomes sont regroupées en fonction du modèle choisi ; leur écart-type est inférieur à 0.02 Å. Ces distances moyennes peuvent être comparées à l'unique distance Mo-S de la structure massique de MoS<sub>2</sub> (2.418 Å).

Modèle	[Mo <sub>3</sub> S <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	[Mo <sub>7</sub> S <sub>27</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>8-</sup>	[Mo <sub>10</sub> S <sub>30</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>14-</sup>	[Mo <sub>10</sub> S <sub>24</sub> ] <sup>8-</sup>	[Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> ] <sup>0</sup>	MoS <sub>2</sub>
Mo <sub>(6)</sub> -S <sub>(3)</sub>	***	2.50	2.52	2.50	2.46	2.418
Mo <sub>(6)</sub> -S <sub>(2)</sub>	2.48	2.43	2.54	2.45	2.43	
Mo <sub>(6)</sub> -S <sub>(H)</sub>	2.72	2.55	2.79	***	***	
Mo <sub>(4)</sub> -S <sub>(3)</sub>	***	***	***	***	2.42	
Mo <sub>(4)</sub> -S <sub>(2)</sub>	***	***	***	2.41	2.36	
d <sub>S-S</sub>	3.25	3.04	3.04	3.07	3.14	3.160
d <sub>Mo-Mo</sub>	2.95	3.38	3.50	3.41	3.21	3.160

**Tableau 3 :** Comparaison avec les valeurs expérimentales de MoS<sub>2</sub> massique des données structurales de différents modèles après optimisation de leur géométrie.  
(Les distances sont exprimées en ångström)

Sont également reportées dans ce tableau les distances moyennes entre atomes de molybdène du même plan notées  $d_{\text{Mo-Mo}}$  et les distances moyennes, notées  $d_{\text{S-S}}$ , entre les plans de base de chacun des feuillets de  $\text{MoS}_2$  composés d'atomes de soufre. Les distances calculées  $d_{\text{Mo-Mo}}$  et  $d_{\text{S-S}}$  sont comparées aux valeurs expérimentales de la structure massique de  $\text{MoS}_2$ , toutes deux égales à 3.16 Å.

Le modèle  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$  présente une structure relaxée proche des données cristallographiques d'une maille élémentaire hexagonale de  $\text{MoS}_2$ . L'écart maximal de 2.5% est observé pour la représentation des liaisons  $\text{MO}_{(4)}\text{-S}_{(2)}$  ; il demeure acceptable compte tenu de l'insaturation des coordinences de chacun des atomes et des écarts maxima de 2% obtenus par Ziegler [25] entre les données expérimentales de quelques molécules diatomiques et leur géométrie optimisée par des calculs utilisant la DFT. Par ailleurs, l'absence conjointe de charge négative à répartir sur l'ensemble du modèle  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$  et de groupes S-H responsables des oscillations observées durant l'optimisation de la géométrie des fragments totalement saturés nous a conduit à ne retenir que ce modèle. Une cristallite de  $\text{MoS}_2$  de la taille du modèle  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$  possède déjà les caractéristiques du solide massique ; elle sera donc choisie parmi les cinq modèles testés pour la représentation par une théorie quantique (DFT) de la structure optimale d'un feuillet à base de sulfure de molybdène et utilisée dans la suite de ce travail.

### **III-3) Le modèle $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$ adapté pour les calculs utilisant la DFT**

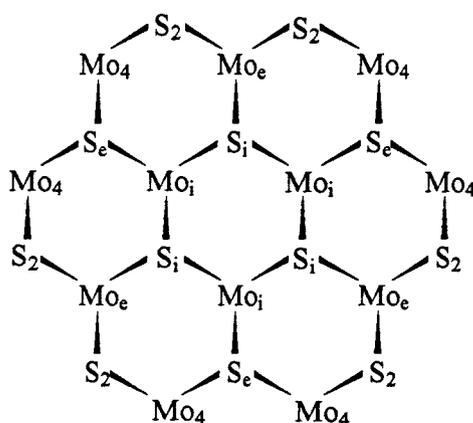
Dans la sélection du modèle le plus représentatif de la structure de  $\text{MoS}_2$  massique, la base double-zêta (DZ) disponible pour tous les atomes a été retenue pour les calculs utilisant l'approximation locale de la densité (LDA). Dans le but d'affiner la représentation du fragment  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$ , nous avons repris les calculs en conservant cette base pour les atomes de molybdène et en choisissant la base DZP, incluant un terme de polarisation, pour modéliser les

atomes de soufre. De plus, à l'approximation locale de la densité [18, 26] est ajoutée une contribution non-locale post-SCF de type Becke-Perdew [27, 28] relative à une correction d'échange et de corrélation.

Afin de s'assurer que la symétrie  $C_s$  imposée dans les calculs réalisés sur les précédents modèles de feuillet n'induit pas d'artéfacts au cours de l'optimisation de leur géométrie réalisée à l'aide du programme ADF, les calculs ont été repris en fonction des nouvelles conditions pour trois symétries particulières du modèle  $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}]^0$ . Les résultats sont présentés dans le tableau 4, où sont mis en évidence la stabilité de l'énergie liante du modèle quelle que soit la géométrie imposée ainsi que l'intérêt de choisir la plus haute symétrie possible pour réduire les temps de calcul et l'espace mémoire requis. Les charges ponctuelles de Mulliken (Gross Charges per Atom) pour chacun des atomes équivalents, saturés ou insaturés, sont également relevées dans le tableau 4. L'énergie LDA répertoriée dans le tableau correspond à l'énergie des liaisons du système calculée suivant l'approximation LDA [18, 26] et l'énergie NL-P est la somme de l'énergie LDA précédemment évoquée et d'une contribution post-SCF relative à une correction d'échange et de corrélation de type Becke-Perdew [27, 28]. La distinction des atomes de molybdène hexacoordinés  $\text{Mo}_{(6)}$  situés en bordure du feuillet ou à l'intérieur du modèle est effectuée par le biais des dénominations respectives  $\text{Mo}_e$  ou  $\text{Mo}_i$  dans le tableau 4 et la figure 9. Quant aux atomes de molybdène tétracoordinés  $\text{Mo}_{(4)}$ , symétriquement équivalents, ils sont représentés par l'appellation  $\text{Mo}_4$ . De manière analogue, les atomes de soufre  $\text{S}_{(3)}$  triplement liés aux atomes de molybdène voisins sont respectivement nommés  $\text{S}_e$  et  $\text{S}_i$  en fonction de leur position externe ou interne dans le modèle et les atomes de soufre  $\text{S}_{(2)}$  insaturés en bordure du feuillet sont appelés  $\text{S}_2$ .

	Sans symétrie	symétrie Cs	symétrie C2v
<b>Energie (eV)</b>			
LDA	-251.977	-251.973	-252.006
NL-P	-219.719	-219.706	-219.725
<b>Durée du calcul</b>			
temps CPU (heures)	89.1	41.7	20.9
<b>Espace disque (Mbytes)</b>	1250	570	245
<b>Charges de Mulliken (<i>e</i>)</b>			
Mo <sub>(6)int</sub> = Mo <sub>i</sub>	0.590	0.594	0.591
Mo <sub>(6)ext</sub> = Mo <sub>e</sub>	0.532	0.534	0.534
Mo <sub>(4)</sub> = Mo <sub>4</sub>	0.606	0.605	0.604
S <sub>(3)int</sub> = S <sub>i</sub>	-0.211	-0.211	-0.210
S <sub>(3)ext</sub> = S <sub>e</sub>	-0.307	-0.307	-0.307
S <sub>(2)</sub> = S <sub>2</sub>	-0.325	-0.325	-0.325

**Tableau 4:** Caractéristiques du modèle [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>]<sup>0</sup> en fonction de la symétrie imposée



**Figure 9 :** Les différents atomes symétriquement équivalents dans [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>]<sup>0</sup>

On peut observer dans le tableau 4 que les atomes de soufre insaturés S<sub>(2)</sub> en bordure du feuillet possèdent la charge ponctuelle la plus négative et que les atomes de molybdène tétracoordinés Mo<sub>(4)</sub> sont les plus électropositifs. Par conséquent, les liaisons Mo-S les plus courtes apparaissant en périphérie du modèle étudié (Tableau 5) et assurant une certaine stabilité au fragment de MoS<sub>2</sub> représenté ont un fort caractère ionique. Bien que les liaisons

Mo<sub>(4)</sub>-S<sub>(2)</sub> semblent les plus fortes, les atomes S<sub>(2)</sub> ne sont liés qu'à deux atomes de molybdène, alors que les atomes S<sub>(3)</sub> des plans de base du feuillet sont liés à trois atomes de molybdène. Par conséquent, le caractère labile des atomes de soufre de bord S<sub>(2)</sub> demeure corrélé au nombre de liaisons à rompre lors de leur élimination.

Liaison	Longueur (Å)
Mo <sub>(6)int</sub> -S <sub>(3)int</sub>	2.392
Mo <sub>(6)int</sub> -S <sub>(3)ext</sub>	2.414
Mo <sub>(6)ext</sub> -S <sub>(3)int</sub>	2.414
Mo <sub>(4)ext</sub> -S <sub>(2)</sub>	2.380
Mo <sub>(4)</sub> -S <sub>(3)ext</sub>	2.350
Mo <sub>(4)</sub> -S <sub>(2)</sub>	2.315
Mo-S dans MoS <sub>2</sub>	2.418

**Tableau 5** : Géométrie relaxée de [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>] suivant les nouvelles conditions :  
les atomes S et Mo respectivement dans la base DZP et DZ,  
approximation LDA et contribution non-locale post-SCF [18, 26-28]

Si la base DZ surestimait légèrement les longueurs de liaison (Tableau 3), la base DZP surestime les forces de liaison ; toutefois, les longueurs moyennes des liaisons mettant en jeu les atomes de molybdène hexacoordinés Mo<sub>(6)</sub> et les atomes de soufre S<sub>(3)</sub> liés à trois atomes de molybdène demeurent très proches des valeurs de la structure de MoS<sub>2</sub> massique, la différence étant inférieure à 1%. Nous avons donc un modèle dont les atomes internes semblent reproduire de façon satisfaisante la structure de MoS<sub>2</sub> massique et dont on peut espérer que les atomes de bord se comportent comme les atomes de bordure des cristallites de MoS<sub>2</sub> utilisées dans les processus catalytiques.

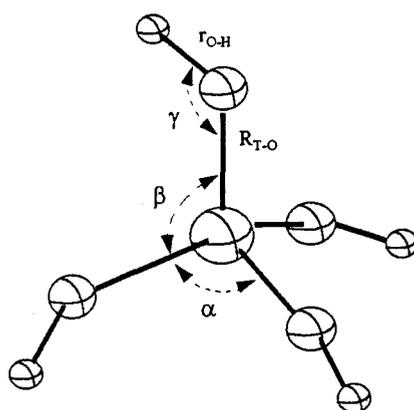
Nous allons désormais étudier l'influence de la création de liaisons covalentes de type Mo-O-Al entre la phase active modélisée par la cristallite Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> et un modèle de support (aluminate- $\gamma$ ).

#### IV) MODÉLISATION DES LIAISONS AVEC LE SUPPORT AU MOYEN DE LA DFT

La modélisation de différents fragments de MoS<sub>2</sub> par la méthode DFT a permis de dégager un modèle de structure lamellaire : [Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>]<sup>0</sup>, représentatif de la phase active en hydrotraitement. Envisageons désormais l'influence du support oxyde sur cette structure, c'est-à-dire l'influence d'une liaison chimique entre les atomes de molybdène insaturés en bordure du feuillet de MoS<sub>2</sub> et les atomes d'oxygène situés à la surface du support. Dans une première étape et afin d'étalonner la technique de calcul par rapport à d'autres, la modélisation utilisant la DFT de simples tétraèdres Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, espèce isoélectronique de Si(OH)<sub>4</sub>, est comparée aux résultats de calculs quantiques ab initio effectués au niveau Hartree-Fock [29-30] grâce au programme Gaussian-82 utilisant différentes bases. Par la suite, la longueur de la liaison covalente Mo-O entre un atome de molybdène insaturé de bord et un atome d'oxygène du support est optimisée en choisissant une représentation simplifiée de la surface de l'alumine-γ. Enfin, l'étude des variations d'énergie en fonction de l'angle Mo-O-Al entre le plan du feuillet de MoS<sub>2</sub> et le support idéalement modélisé complète les résultats qui sont comparés aux résultats qualitatifs obtenus par mécanique moléculaire quant à l'orientation par rapport au support d'un feuillet lié à sa surface.

##### IV-1) Modélisation des espèces isoélectroniques Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> et Si(OH)<sub>4</sub>

De nombreux calculs quantiques ab initio au niveau Hartree-Fock ont été réalisés sur un fragment élémentaire de silicate tel que Si(OH)<sub>4</sub> avec des bases standard du type STO-3G, 3-21G, 6-31G ou encore la base 6-31G\* incluant des termes de polarisation [29]. Cette dernière a été également utilisée dans la représentation de l'espèce Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> isoélectronique de Si(OH)<sub>4</sub> [30]. Ces deux espèces sont schématisées en fonction de leurs coordonnées internes en figure 10, par l'entité H<sub>4</sub>TO<sub>4</sub>.



**Figure 10 :** Coordonnées internes de l'espèce isoélectronique  $H_4TO_4$  avec  $T = Al, Si$

En outre, la modélisation de ces entités a été réalisée au moyen de la DFT en choisissant les différentes bases et les pseudo-potentiels des électrons de cœur disponibles dans le programme ADF (Chapitre 2, Tableau 5, page 65) pour chacun des atomes de l'espèce  $H_4TO_4$  (avec  $T = Al, Si$ ). Les grandeurs structurales correspondant aux coordonnées internes de l'espèce  $Si(OH)_4$  (Figure 10) optimisées en fonction du mode de calcul et de la base choisie sont répertoriées dans le tableau 6.

	Hartree-Fock, calculs de Hess et al. [29]				DFT				
	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	SZ	DZ	DZP	TZ	TZP
$R_{Si-O}$ (Å)	1.655	1.642	1.662	1.629	1.691	1.699	1.652	1.640	1.634
$r_{O-H}$ (Å)	0.983	0.957	0.941	0.947	1.024	0.988	0.980	0.975	0.971
O-Si-O = $\alpha$ (degré)	112.42	111.50	111.88	112.63	123.0	117.6	116.9	116.5	116.0
O-Si-O = $\beta$ (degré)	103.73	105.49	104.75	103.32	103.2	105.5	105.9	105.9	106.3
Si-O-H = $\gamma$ (degré)	109.08	128.41	134.63	117.24	103.7	124.5	113.5	114.9	116.7
Temps CPU nécessaire par procédure SCF (seconde)					192.2	202.0	313.7	359.5	606.7
Energie liante LDA calculée suivant la DFT (eV)					-52.93	-53.88	-54.30	-54.64	-55.28

**Tableau 6 :** Optimisation de la géométrie de  $Si(OH)_4$  en fonction du mode de calcul et de la base choisie

Les énergies LDA des liaisons du système calculées dans l'approximation locale de la densité [18, 26] ainsi que les durées des procédures itératives SCF de résolution des équations de Kohn-Sham sont également reportées dans le tableau 6. Comparées à la base 6-31G\*, souvent utilisée comme référence en mécanique quantique, les bases double-zêta polarisée (DZP), triple-zêta (TZ) et triple-zêta polarisée (TZP) fournissent en DFT des résultats structuraux équivalents ; les différences avec les calculs ab initio au niveau Hartree-Fock (HF) n'excèdent pas 4%. Le choix dans les calculs utilisant la DFT de la base triple-zêta incluant un terme de polarisation permet l'obtention des résultats les plus proches des calculs ab initio (HF) avec la base 6-31G\*. Cependant, le choix de la base TZP pour les différentes étapes d'optimisation de la géométrie du modèle accroît la durée des calculs effectués d'un facteur deux par rapport à la sélection de la base DZP qui présente une structure et une énergie comparables. De manière analogue, la base DZP fournit des résultats convenables quant à la représentation de l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Tableau 7) ; ils sont comparables aux calculs ab initio HF effectués avec la base 6-31G\*, tout en restant deux fois plus rapides que les calculs réalisés suivant la DFT avec la base triple-zêta polarisée (TZP).

	Hartree-Fock [30]	DFT				
	6-31G*	SZ	DZ	DZP	TZ	TZP
$R_{\text{Al-O}}$ (Å)	1.771	1.760	1.810	1.786	1.777	1.776
$r_{\text{O-H}}$ (Å)	0.946	1.033	0.987	0.977	0.973	0.969
O-Al-O = $\alpha$ (degré)	116.7	111.3	119.7	122.4	118.2	117.8
O-Al-O = $\beta$ (degré)	106.0	108.3	105.3	103.6	105.3	105.3
Al-O-H = $\gamma$ (degré)	110.3	101.2	117.3	106.0	110.3	111.4
Temps CPU nécessaire par procédure SCF (seconde)		361.4	478.3	633.2	692.6	1197.5
Energie liante LDA calculée suivant la DFT (eV)		-51.98	-52.62	-54.00	-54.27	-54.70

**Tableau 7 :** Optimisation de la géométrie de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en fonction du mode de calcul et de la base choisie

Par conséquent, bien que la base TZP utilisée en DFT présente d'excellents résultats comparés aux calculs ab initio effectués au niveau Hartree-Fock avec la base 6-31G\*, la base double-zêta polarisée (DZP) est acceptable pour notre étude des interactions entre la phase active MoS<sub>2</sub> et le support. Elle permet un gain de temps non négligeable par rapport à la base homologue triple-zêta polarisée (TZP) et une homogénéité dans la représentation des atomes de soufre et d'oxygène appartenant respectivement à la phase active et au support.

#### IV-2) Modèle pour la représentation des liaisons Mo-O-Al au moyen de la DFT

Suite aux précédentes comparaisons entre les méthodes quantiques de calcul (ab initio HF ou DFT) et entre les différentes bases disponibles dans le programme ADF, nous choisirons de représenter les interactions entre la phase active et le support à l'aide du modèle ci-dessous (Figure 11) où la phase active MoS<sub>2</sub> est liée de façon covalente à une surface de l'alumine par deux liaisons de type Mo-O-Al.

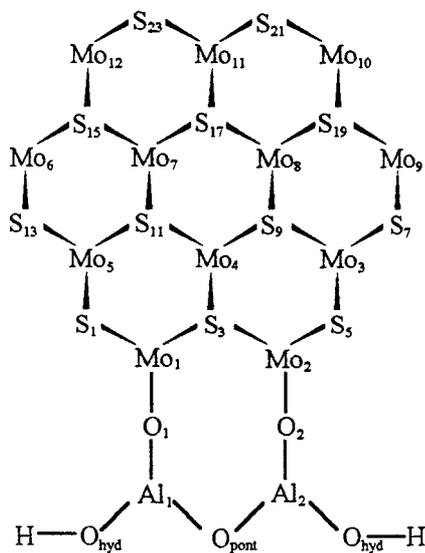


Figure 11 : Modélisation des interactions liantes entre le catalyseur et le support par DFT

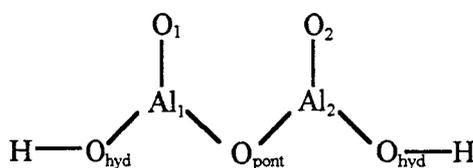


Figure 12: Modèle simplifié de la surface d'alumine- $\gamma$

La phase active  $\text{MoS}_2$  est représentée par l'entité  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  précédemment relaxée et l'alumine- $\gamma$  est idéalement modélisée par une structure plane (Figure 12) où la surface du support est restreinte à deux atomes d'oxygène ( $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$ ) distants de l'espacement idéal mesuré entre les deux atomes de molybdène tétracoordinés, localisés en bordure du feuillet relaxé. L'enchaînement de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  ou d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  présents dans la structure massique de l'alumine- $\gamma$  est limité à un pont de type  $\text{Al}_1\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Al}_2$  et les atomes d'aluminium sont saturés par deux groupes hydroxyles ( $\text{O}_{\text{hyd}}\text{-H}$ ). Ce fragment d'alumine associé au modèle de sulfure de molybdène permet à l'ensemble de conserver quelques éléments de symétrie indispensables à la réalisation des calculs utilisant la DFT en des temps raisonnables. Cependant, si deux atomes d'oxygène en surface de l'alumine- $\gamma$  appartenant à des rangées quelconques d'atomes d'oxygène du plan (110) ou du plan (111) peuvent être idéalement espacés, la probabilité que ce motif soit périodique est très faible. C'est pourquoi, le modèle choisi ne peut représenter que des cristallites de  $\text{MoS}_2$  liées de façon covalente au support par une ou deux liaisons de type  $\text{Mo-O-Al}$ .

Dans cette étude, la structure plane du modèle d'alumine est initialement placée dans le plan médian des atomes de molybdène et les variations de l'énergie liante sont étudiées en fonction de la distance d'interface séparant la phase active et la surface du support, en l'occurrence la distance  $\text{Mo-O}$ . Suite à l'optimisation de la géométrie de cette distance d'interface, l'influence de l'inclinaison du feuillet de  $\text{MoS}_2$  par rapport au support est analysée par modifications successives et conjointes des angles  $\text{Mo}_x\text{-O}_x\text{-Al}_x$  (avec  $x = 1$  ou  $2$ ). La structure  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  relaxée et exposée dans le paragraphe précédent est maintenue en position fixe et la structure plane de l'alumine est progressivement repliée sur ce feuillet, tel le rabat d'une enveloppe, par variation simultanée des deux angles  $\text{Mo-O-Al}$  de  $180^\circ$  à  $90^\circ$ .

#### IV-2a) Optimisation de la longueur de liaison Mo-O

Placé dans le plan médian des atomes de molybdène du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  relaxé et considéré en position fixe, le fragment d'alumine- $\gamma$  possédant une symétrie plane est progressivement écarté de la plaquette représentative de  $\text{MoS}_2$  ; dans ces conditions, le modèle conserve une symétrie  $C_{2v}$  et les distances  $\text{Mo}_1\text{-O}_1$  et  $\text{Mo}_2\text{-O}_2$  varient simultanément de 1.5 Å à 3.0 Å. Un calcul de l'énergie des liaisons du système est effectué au moyen de la DFT utilisant l'approximation LDA [18, 26] pour chacune des configurations. Les résultats sont présentés en figure 13 où les énergies sont tracées en fonction de la longueur ( $R_{\text{Mo-O}}$ ) des liaisons Mo-O. Un agrandissement de la courbe  $E = f(R_{\text{Mo-O}})$  présentée en figure 13 indique une énergie liante LDA minimale de -313.21 eV pour une longueur optimale de la liaison Mo-O de 1.92 Å (Figure 14) ; cette distance Mo-O à l'équilibre, calculée par DFT, est proche de la distance de 1.85 Å proposée par Diemann et al. [6] à partir d'une étude spectroscopique par IETS. Cette dernière valeur expérimentale avait d'ailleurs été choisie initialement dans les calculs de mécanique moléculaire (Tableau 1, page 118).

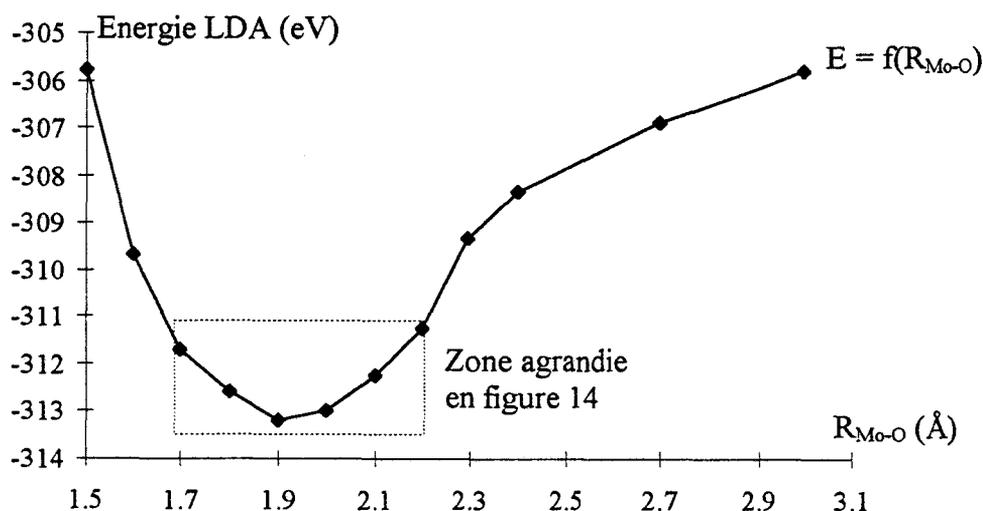
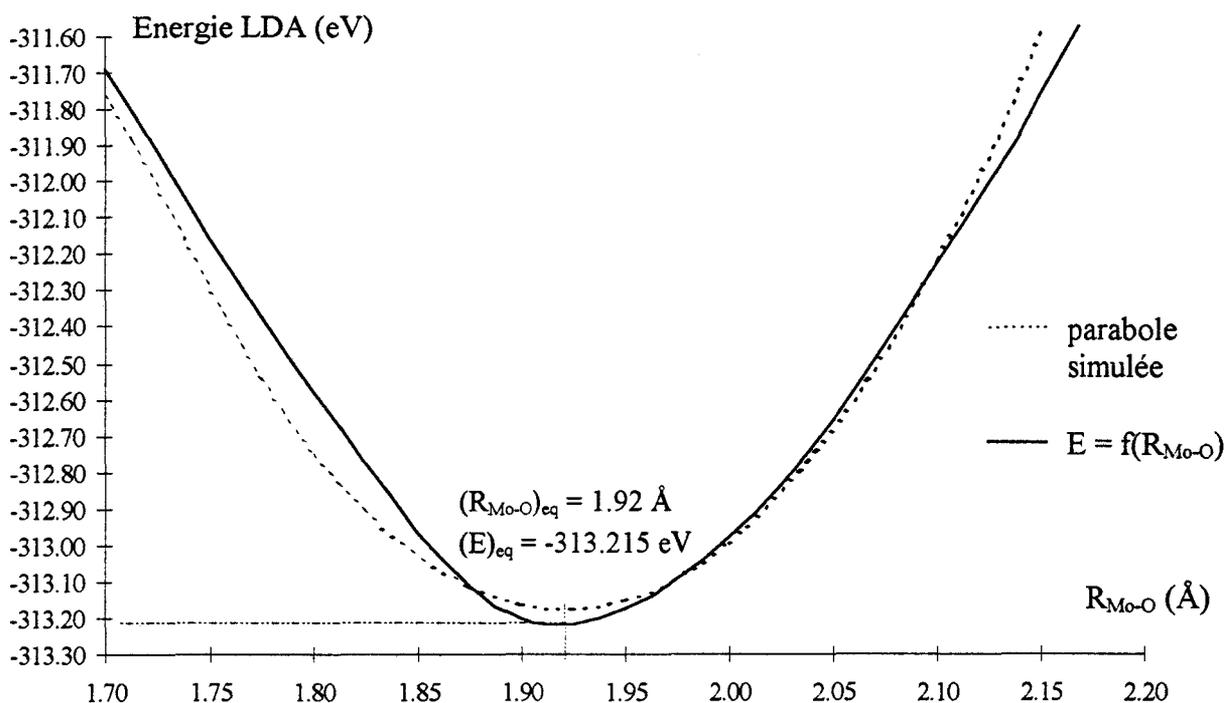


Figure 13 : Energies des liaisons du système en fonction de la distance d'interface  $R_{\text{Mo-O}}$



**Figure 14 :** Agrandissement de la courbe  $E = f(R_{\text{Mo-O}})$  (Figure 13) au voisinage de la position d'équilibre et ajustement par une parabole (équation 1)

Au voisinage de la position d'équilibre  $(R_{\text{Mo-O}})_{\text{eq}}$ , caractérisée par le minimum d'énergie  $(E)_{\text{eq}}$ , la courbe  $E = f(R_{\text{Mo-O}})$  peut être assimilée à une portion de parabole (Figure 14). La paramétrisation de cette parabole (équation 1) a été effectuée par traitement statistique des données  $(E, R_{\text{Mo-O}})$ .

$$E = A (R_{\text{Mo-O}})^2 + B R_{\text{Mo-O}} + C \quad [\text{équation 1}]$$

avec  $A = 29.429 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ ,  $B = -113.309 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$  et  $C = -204.075 \text{ eV}$

En cette position d'équilibre, la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la distance  $R_{\text{Mo-O}}$ , égale au double du paramètre A, fournit la constante de force relative à l'élongation des liaisons Mo-O ; rapportée à une unique liaison Mo-O, elle pourra alors être comparée à la constante  $k(R_{\text{Mo-O}})$  utilisée dans les précédents calculs de mécanique moléculaire (Tableau 1, page 118). En effet, les élongations des liaisons Mo-O ont été représentées antérieurement par une

fonction potentiel de type harmonique (équation 2) en assimilant par analogie la constante de force d'élongation d'une liaison Mo-O à la constante de force d'élongation d'une liaison Mo-S.

$$E = \frac{1}{2} k(R_{\text{Mo-O}}) [R_{\text{Mo-O}} - (R_{\text{Mo-O}})_{\text{eq}}]^2 \quad \text{[équation 2]}$$

avec  $k(R_{\text{Mo-O}}) = k(R_{\text{Mo-S}}) = 1165.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$

A l'issu des calculs effectués par la DFT, la constante  $k(R_{\text{Mo-O}})$  calculée après ajustement de la courbe  $E = f(R_{\text{Mo-O}})$  par une parabole est de  $2837 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  avec une erreur estimée de  $\pm 243 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ , soit  $4.7 \pm 0.4 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ . L'énergie des élongations des liaisons covalentes Mo-O entre la phase active et le support aurait été sous-estimée dans nos précédents calculs de mécanique moléculaire. De ce fait, l'hypothèse émise quant à l'analogie entre les constantes de force  $k(R_{\text{Mo-O}})$  et  $k(R_{\text{Mo-S}})$  est erronée ; ce qui confirme l'unique caractère qualitatif des résultats obtenus lors de la représentation des liaisons covalentes de type Mo-O-Al par des calculs de mécanique moléculaire. Mais cette hypothèse ne modifie pas les conclusions puisque l'énergie totale aurait été plus importante et donc encore moins stable que les configurations sans interaction covalente (Tableau 2, page 119).

Placés à l'infini l'un par rapport à l'autre, le feuillet de MoS<sub>2</sub> et le fragment d'alumine- $\gamma$  possèdent une énergie liante LDA de -302.11 eV. Cette énergie correspond en fait à la somme des énergies liantes respectives des deux structures isolées sans tenir compte a priori de la correction systématique BSSE (Basis Set Superposition Error). La plaquette Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> liée par une liaison covalente Mo-O de 1.92 Å et coplanaire au fragment d'alumine présente donc un gain d'énergie de 11.105 eV, soit  $1070.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , comparé à la somme des énergies liantes des fragments isolés du feuillet de MoS<sub>2</sub> et de l'alumine- $\gamma$ . A posteriori, cette correction BSSE est évaluée par le calcul dans la base globale du système des énergies liantes de la plaquette

Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> et du fragment d'alumine en considérant respectivement le fragment d'alumine et le feuillet comme fantôme (Tableau 8).

Modèle	Energie LDA des liaisons du système	BSSE
Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> et fragment d'alumine fantôme	-252.15 eV	0.57 eV
Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> isolé	-251.58 eV	
fragment d'alumine et Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> fantôme	-50.14 eV	0.01 eV
fragment d'alumine isolé	-50.13 eV	
Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> et fragment d'alumine	-313.215 eV	

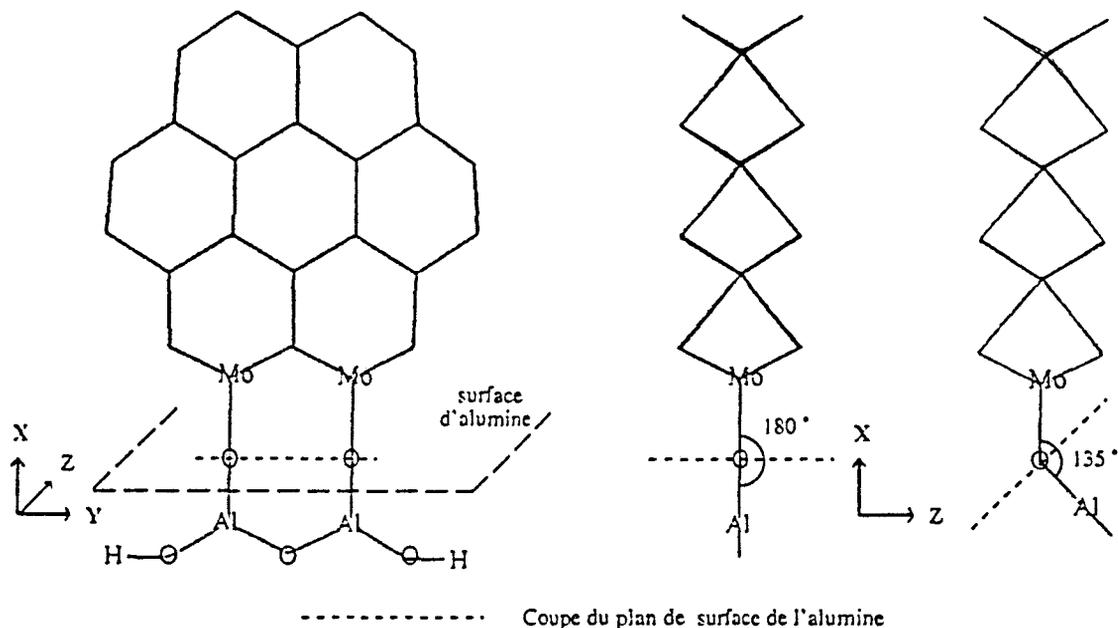
**Tableau 8** : Evaluation de la correction BSSE pour Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> et le fragment d'alumine

La correction BSSE de l'ordre de 0.2% pour Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> et de 0.02% pour le fragment d'alumine peut donc être considérée comme négligeable dans cette étude des interactions entre un feuillet de MoS<sub>2</sub> et la surface de l'alumine- $\gamma$ . Par conséquent, bien que la probabilité de reproduire périodiquement ce type de liaison covalente entre la surface du support et une arête du feuillet soit faible, des petites cristallites de MoS<sub>2</sub> difficilement détectables par microscopie électronique peuvent être stabilisées par la création de quelques liaisons covalentes de type Mo-O-Al.

#### IV-2b) Orientation du feuillet de MoS<sub>2</sub> sur le support

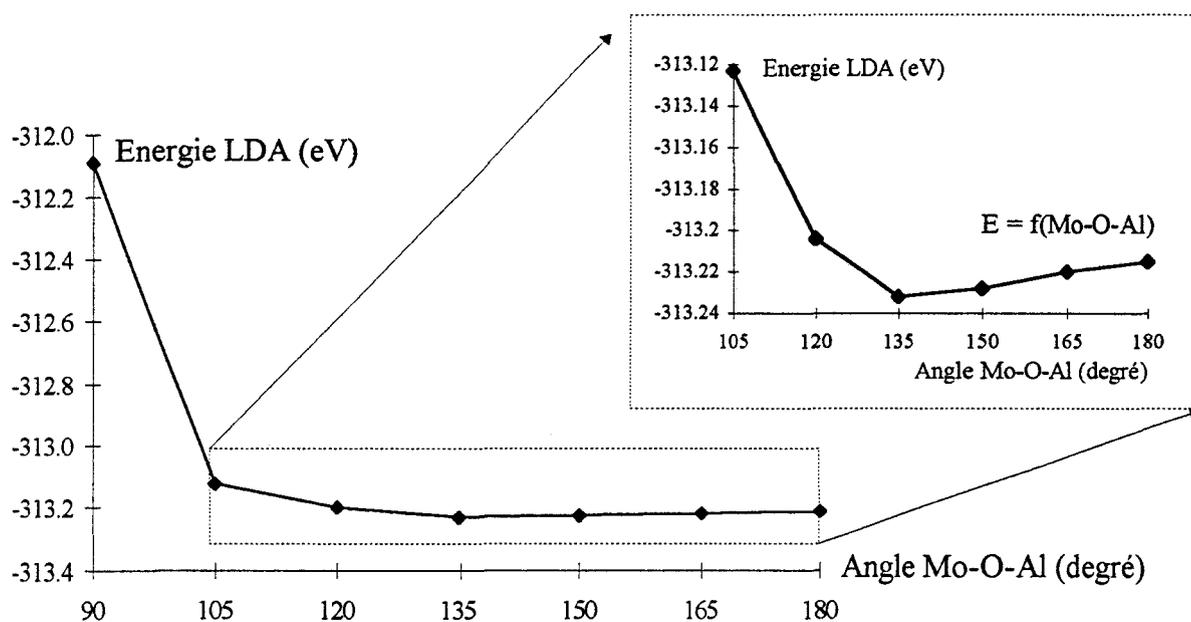
L'énergie liante LDA, calculée point par point en incrémentant la longueur de liaison Mo-O de 0.1 Å (Figure 13) présente la valeur la plus faible pour une distance R<sub>Mo-O</sub> de 1.9 Å. La représentation des points calculés par une parabole indique un minimum pour une distance R<sub>Mo-O</sub> de 1.92 Å (Figure 14) ; cependant, la distance de 1.9 Å pour les deux liaisons Mo-O entre la phase active et le support sera choisie afin d'étudier l'influence de l'angle Mo-O-Al sur

l'énergie du système. Dans cette investigation, la structure plane du fragment d'alumine est repliée pas à pas sur le feuillet de MoS<sub>2</sub> (Figure 15).



**Figure 15 :** Projections du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> lié au fragment d'alumine dans différents plans

Dans ces configurations successives, l'ensemble du modèle caractéristique d'un feuillet lié à la structure de l'alumine ne présente plus le plan de symétrie (xOy) ; aussi, tous les calculs sont réalisés suivant la symétrie imposée C<sub>s</sub> (plan xOz) et demandent par conséquent deux fois plus de temps. L'énergie liante du système est relevée par pas successifs de 15° imposés aux angles Mo<sub>x</sub>-O<sub>x</sub>-Al<sub>x</sub> (x = 1 et 2) variant conjointement de 180° à 90°. Les résultats sont présentés à l'aide de la figure 16 où les énergies des liaisons calculées dans l'approximation LDA [18, 26] sont représentées en fonction de l'angle Mo-O-Al. La courbe est agrandie pour les valeurs angulaires comprises entre 120° et 180° et la variation d'énergie de l'ordre de 10<sup>-2</sup> eV pour des angles supérieurs à 150° devient peu significative comparée au critère de convergence précédemment utilisé de 2.7 10<sup>-2</sup> eV.



**Figure 16 :** Energie liante du système calculée dans l'approximation LDA en fonction de l'angle Mo-O-Al

Bien que les variations d'énergie liante en fonction de l'angle Mo-O-Al soient beaucoup plus faibles que celles dépendant de la longueur des liaisons Mo-O, l'énergie des liaisons du système décroît avec l'augmentation de l'angle Mo-O-Al pour des valeurs comprises entre 90° et 135°, puis reste sensiblement constante pour des valeurs angulaires supérieures. Toutefois, un minimum d'énergie est observé sur la courbe agrandie pour la valeur angulaire Mo-O-Al de 135°, corroborant l'angle d'équilibre de 134° utilisé dans les calculs antérieurs de mécanique moléculaire (Tableau 1, page 118). Quant à l'ajustement par une fonction mathématique simple de la courbe  $E = f(\text{Mo-O-Al})$  (Figure 16), il est difficilement réalisable ; de plus, la position d'équilibre mal déterminée par une incrémentation de l'angle de 15° ne permet pas l'évaluation précise de la constante de force de déformation de l'angle Mo-O-Al par la dérivée seconde de l'énergie en cette position. Une évaluation détaillée et d'une grande précision de l'énergie au voisinage de la position d'équilibre angulaire (135°) serait nécessaire pour définir la constante

de force de déformation de l'angle Mo-O-Al qui est dans tous les cas faible compte tenu de l'amplitude réduite des variations d'énergie autour de cette position.

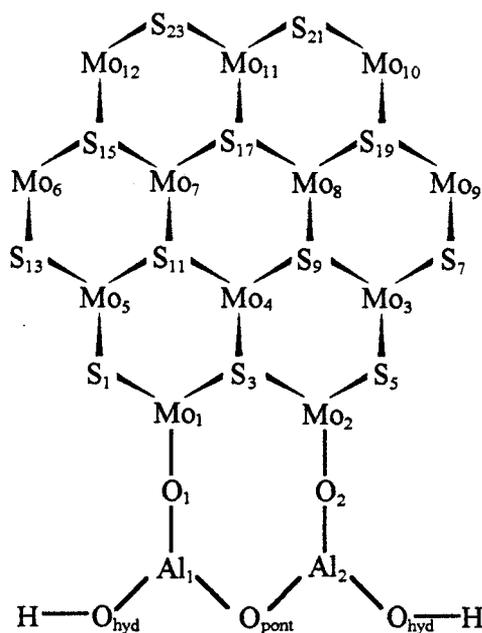
Bien que la variation de l'angle Mo-O-Al ne contribue qu'à de faibles modifications de l'énergie, l'entité  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  liée et coplanaire au fragment d'alumine ( $\text{Mo-O-Al} = 180^\circ$ ) est plus stable que cette même entité liée et formant un angle droit avec la structure plane du modèle d'alumine ( $\text{Mo-O-Al} = 90^\circ$ ). Cette configuration stabilisée par un angle Mo-O-Al de  $180^\circ$  correspond à un modèle de feuillet lié au support et orienté perpendiculairement à sa surface alors que la configuration présentant un angle Mo-O-Al de  $90^\circ$  modélise un feuillet de  $\text{MoS}_2$  lié et parallèle à la surface du support. Par conséquent et suite aux précédents résultats, notre modèle de feuillet de  $\text{MoS}_2$  lié perpendiculairement à la surface de l'alumine par des liaisons covalentes Mo-O de 1.9 Å est plus stable qu'un feuillet identique, présentant également des liaisons Mo-O de 1.9 Å, mais orienté parallèlement à la surface du support. Or pour des raisons de symétrie, notre modèle a été limité à une structure plane élémentaire d'un fragment d'alumine ; aussi, l'encombrement stérique d'une structure volumique construite par juxtaposition de plusieurs structures planes élémentaires nous laisse supposer une amplitude supérieure de l'énergie en fonction de l'angle Mo-O-Al. Auquel cas, la plaquette orientée perpendiculairement à la surface du support ( $\text{Mo-O-Al} = 180^\circ$ ) deviendrait sans équivoque possible la configuration la plus stable. Mais la forme de la courbe permet aussi de prévoir que cette configuration est susceptible de grandes fluctuations correspondant au fait que la courbe est presque plate autour de la position perpendiculaire

#### IV-2c) Influence du support sur la répartition électronique

L'existence de liaisons covalentes entre le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  de phase active et le fragment d'alumine a-t-elle une influence sur la répartition électronique dans l'ensemble de la

structure ? Pour étudier ce phénomène, les charges ponctuelles de Mulliken ont été relevées pour différentes configurations : le fragment d'alumine isolé, la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  seule, la plaquette liée perpendiculairement et parallèlement à la structure plane modélisant le support. Les charges des différents atomes caractéristiques du modèle présenté en figure 17 sont regroupées dans le tableau 8 ; les atomes de soufre numérotés  $2n+2$  sont symétriques des atomes de soufre référencés  $2n+1$  par rapport au plan médian du feuillet composé d'atomes de molybdène. Quant aux charges des atomes non répertoriés dans le tableau, elles sont identiques à celles des atomes équivalents par une opération de symétrie.

	Fragments isolés	Feuillet lié Mo-O-Al = 180°	Feuillet lié Mo-O-Al = 90°
<b>Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub></b>			
Mo <sub>2</sub>	0.606	1.001 *	0.885 *
Mo <sub>3</sub>	0.532	0.520 *	0.522 *
Mo <sub>4</sub>	0.590	0.568 *	0.580 *
Mo <sub>8</sub>	0.590	0.587	0.586
Mo <sub>9</sub>	0.606	0.612	0.611
Mo <sub>10</sub>	0.606	0.607	0.615
Mo <sub>11</sub>	0.532	0.532	0.533
S <sub>3</sub>	-0.307	-0.337 *	-0.308 *
S <sub>4</sub>	-0.307	-0.337 *	-0.262 *
S <sub>5</sub>	-0.325	-0.317 *	-0.323 *
S <sub>6</sub>	-0.325	-0.317 *	-0.276 *
S <sub>7</sub>	-0.325	-0.323	-0.326
S <sub>8</sub>	-0.325	-0.323	-0.328
S <sub>9</sub>	-0.211	-0.202 *	-0.196 *
S <sub>10</sub>	-0.211	-0.202 *	-0.197 *
S <sub>17</sub>	-0.211	-0.212	-0.215
S <sub>18</sub>	-0.211	-0.212	-0.216
S <sub>19</sub>	-0.307	-0.316	-0.303
S <sub>20</sub>	-0.307	-0.316	-0.303
S <sub>21</sub>	-0.325	-0.321	-0.322
S <sub>22</sub>	-0.325	-0.321	-0.323
<b>Alumine</b>			
O <sub>2</sub>	-0.590	-0.911 *	-0.833 *
Al <sub>2</sub>	1.412	1.410 *	1.285 *
O <sub>pont</sub>	-0.894	-0.918 *	-0.882 *
O <sub>hyd</sub>	-0.741	-0.774 *	-0.754 *
H	0.366	0.367	0.364



**Figure 17:** Modèle de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  liée au support de façon covalente

**Tableau 8 :** Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken ( $e$ ) en fonction des modèles.

\* présence d'une perturbation

On observe une localisation des perturbations électroniques engendrées par le fragment d'alumine lié au modèle de la phase active, si bien qu'on peut conclure que les liaisons covalentes créées entre ces deux fragments n'ont un effet électronique qu'à très courte distance. Seuls les atomes directement liés ( $\text{Mo}_2$  et  $\text{O}_2$ ) subissent d'importantes variations de charge par rapport à l'ensemble des atomes constituant le modèle. Néanmoins, cette modification locale des charges se répercute de manière très sensible aux atomes voisins et se limite au maximum à deux liaisons. C'est pourquoi, les atomes  $\text{Mo}_3$  et  $\text{Mo}_4$  voient leur charge positive diminuer par variation de la charge des atomes de soufre voisins ( $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_5$ ,  $\text{S}_6$ ) et de l'atome de molybdène  $\text{Mo}_2$ . Cet effet électronique du support sur les atomes de molybdène liés ( $\text{Mo}_1$  et  $\text{Mo}_2$ ) ne modifie pas notablement les autres atomes de molybdène insaturés, supposés actifs en hydrotraitement, et localisés à une autre extrémité de la plaquette ( $\text{Mo}_9$  ou  $\text{Mo}_{10}$ ). De ce fait, les liaisons covalentes éventuelles entre la phase active et le support n'induisent pas de variations électroniques susceptibles de modifier l'activité du catalyseur en hydrodésulfuration (HDS) si cette activité est corrélée à des parties des cristallites de  $\text{MoS}_2$  suffisamment distantes des liaisons assurant la fixation de la phase active au support.

Par ailleurs, la structure plane du fragment d'alumine perpendiculaire à la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  ( $\text{Mo-O-Al} = 90^\circ$ ), modélisant un feuillet de  $\text{MoS}_2$  lié au support et reposant à plat sur sa surface, indique une perturbation supplémentaire de la charge des couples d'atomes ( $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_5$ ) et ( $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$ ) placés de part et d'autre du plan médian d'atomes de molybdène dans le feuillet de  $\text{MoS}_2$ . Les atomes de soufre les plus proches du support tels que  $\text{S}_4$  et  $\text{S}_6$  deviennent fondamentalement différents des atomes de soufre symétriques  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_5$  et induisent une déstabilisation de cette configuration. Cette déstabilisation induite par répulsion des atomes d'oxygène du support et des atomes de soufre du feuillet serait d'autant plus forte que les perturbations électroniques seraient plus nombreuses, compte tenu de l'interaction de

l'ensemble des atomes de soufre de la face du feuillet en contact avec les atomes d'oxygène de la surface du support.

Cette analyse des charges ponctuelles confirme donc l'hypothèse précédemment établie qu'un feuillet lié au support est plus stable dans une configuration perpendiculaire que dans une configuration parallèle à la surface de ce support.

## V) CONCLUSION

La modélisation d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> constitué de 117 atomes dont 39 de molybdène et lié au support par des liaisons covalentes de type Mo-O-Al a été effectuée par mécanique moléculaire en opérant de nombreuses simplifications. Il en résulte que l'existence de liaisons covalentes Mo-O-Al a tendance à maintenir ce feuillet de MoS<sub>2</sub> perpendiculaire à la surface du support ; néanmoins, un feuillet identique en interaction non-liante déposé à plat est plus stable. De nombreuses distorsions sont apparues au voisinage des liaisons entre la phase active et le support lors de la relaxation d'un tel feuillet lié de manière périodique aux atomes d'oxygène d'une rangée de la surface (110) de l'alumine- $\gamma$  ; ces distorsions résultent de la modification des forces répulsives non-liantes à courte distance aux environs d'une liaison covalente. Bien que la constante de force d'élongation de la liaison Mo-O employée dans les calculs de mécanique moléculaire ait été sous-estimée comme l'a montré son évaluation par les calculs utilisant la DFT, l'aspect qualitatif des résultats obtenus sur un feuillet lié au support et composé de 117 atomes n'est pas remis en cause. L'étude par mécanique moléculaire a donc montré une certaine instabilité des liaisons covalentes périodiques entre les feuillets de MoS<sub>2</sub> et la surface (110) de l'alumine- $\gamma$ . Toutefois, l'existence de petites cristallites de MoS<sub>2</sub> liées au support de façon covalente et non détectables par les analyses de microscopie à haute résolution (HREM) n'est pas pour autant exclue, de même que l'existence de liaisons non périodiques entre le support et une cristallite composée de plusieurs feuillets de MoS<sub>2</sub>.

Des calculs utilisant la DFT appliqués à la modélisation d'une plaquette de MoS<sub>2</sub> liée à un fragment d'alumine ont également permis d'étudier l'influence de deux liaisons covalentes de type Mo-O-Al sur l'orientation des plaquettes de phase active à la surface du support. Dans l'impossibilité de modéliser un feuillet comportant 39 atomes de molybdène, la plaquette Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> bien que présentant un rapport de 0.5 entre le nombre d'atomes de molybdène

tétracoordinés et le nombre total d'atomes de molybdène correspond à une structure non chargée représentative de la phase active en HDS et modélisable par la DFT. D'un point de vue structural, les atomes intérieurs de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  possèdent déjà les caractéristiques de ceux d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  massif. En effet, l'écart maximal observé entre une longueur Mo-S dans la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  relaxée et dans la structure massive de  $\text{MoS}_2$  est inférieur à 2.5 %. Il peut également être attribuable à la méthode de calcul (DFT), écart inférieur à 2% selon Ziegler [25], et au nombre élevé d'atomes insaturés en bordure du feuillet.

Suite à l'optimisation de la distance des liaisons Mo-O à 1.92 Å et de l'angle Mo-O-Al aux environs de 135°, un feuillet lié au support présente, en tenant compte de la correction BSSE qui s'avère négligeable, un gain d'énergie par rapport à la somme des énergies des fragments isolés du feuillet de  $\text{MoS}_2$  et de l'alumine- $\gamma$ . Par conséquent, l'existence de liaisons chimiques covalentes entre la phase active et le support est possible dans le cadre de notre modèle étudié par DFT et présentant une distance idéale entre deux atomes d'oxygène en surface du support. Quoiqu'il en soit, ces liaisons covalentes de type Mo-O-Al impliquent une orientation globalement perpendiculaire du feuillet par rapport à la surface de l'alumine.

Par ailleurs, les modifications électroniques sur le feuillet de  $\text{MoS}_2$  dues à l'existence de liaisons covalentes avec le support sont localisées uniquement à l'interface ; en effet, la charge des atomes constituant le feuillet de  $\text{MoS}_2$  éloignés du support reste constante. De ce fait, l'activité potentielle en HDS des atomes de molybdène insaturés, en bordure du feuillet et suffisamment distants des liaisons covalentes entre la phase active et le support, n'est pas influencée par l'existence de ces liaisons covalentes. Donc ni la présence, ni la nature du support n'a d'influence sur les sites potentiellement actifs de la phase  $\text{MoS}_2$ .

Par contre, ces liaisons induisent une orientation préférentielle des feuillets de  $\text{MoS}_2$  par rapport à la surface du support qui facilite l'accessibilité des atomes de molybdène insaturés et réactifs, localisés en bordure du feuillet et loin du support. Cette localisation des effets pousse

aussi à penser que les conclusions qui viennent d'être exposées sont aussi valables pour des cristallites de  $\text{MoS}_2$  plus grandes qui pourraient également s'accrocher de manière ponctuelle au support.

## VI) BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Delannay, *Appl. Catal.*, 1985, **16**, 135
- [2] K.C. Pratt, J.V. Sanders and V. Christov, *J. Catal.*, 1990, **124**(2), 416
- [3] T.F. Hayden and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 1987, **103**, 366
- [4] H. Weigold, *J. Catal.*, 1983, **83**, 85
- [5] N.Y. Topsøe and H. Topsøe, *J. Catal.*, 1993, **139**, 631
- [6] E. Diemann, Th. Weber and A. Müller, *J. Catal.*, 1994, **148**, 288
- [7] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, R.D. Sherwood and T.K. Baker, *J. Catal.*, 1987, **103**, 385
- [8] N.Y. Topsøe, *J. Catal.*, 1980, **64**, 235
- [9] J. Grimblot, P. Dufresne, L. Gengembre and J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, **90**, 1261
- [10] W. Zmierczak, Q. Qader and F.E. Massoth, *J. Catal.*, 1987, **106**, 65
- [11] B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, '*Chemistry of Catalytic Processes*', Mc Graw-Hill, New York, 1979, chap. 5
- [12] B.C. Lippens, PhD Thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1961
- [13] S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerman and H.J.W. Elzerman, *Appl. Catal.*, 1993, **A105**, 53
- [14] P.C.H. Mitchell and C. Plant, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**(4-5), 293
- [15] J. Weber, 'Structure et réactivité des systèmes organométalliques par la DFT. Visualisation graphique des résultats.', 4<sup>ème</sup> Université d'Eté de Physico-Chimie Théorique, Mittelwahr, 1995
- [16] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. poulet and J. Grimblot, *J. Catal.*, 1994, **147**(1), 123
- [17] A. Müller, V. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Bögge and M. Lemke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1991, **605**, 175

- [18] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200
- [19] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.P. Bonnelle,  
*J. Catal.*, 1988, **109**, 320
- [20] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1984, **13**, 127
- [21] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen and H. Topsøe,  
*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, **93**, 783
- [22] M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell, S. Kasztelan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*,  
1990, **86**(4), 697
- [23] F. Fréchar, thèse, Institut de Recherche sur la Catalyse, Lyon, 1995
- [24] B.J. Teppen, D.M. Müller, S.Q. Newton and L. Schäfer, *J. Phys. Chem.*,  
1994, **98**, 12545
- [25] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 651
- [26] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou and H. Preuss, *Theoret. Chem. Acta*, 1978, **49**, 143
- [27] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098
- [28] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8822
- [29] A.C Hess, P.F. McMillan and M. O'Keeffe, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5661
- [30] A.C Hess, P.F. McMillan and M. O'Keeffe, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1785

*V*<sup>ème</sup> PARTIE

*ÉTUDE QUANTIQUE DE LA RÉACTIVITÉ*

*DU MODÈLE  $M_{0_{12}}S_{24}$*

## I) INTRODUCTION

Les calculs précédents utilisant conjointement la mécanique moléculaire et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été consacrés à l'étude des interactions entre la phase active en hydrodésulfuration (HDS) et le support. Ils ont respectivement établi le rôle essentiel de ce dernier dans la dispersion des particules de MoS<sub>2</sub> dont la taille correspond à un assemblage de feuillets composés de 39 atomes de molybdène et dans l'accrochage de manière non périodique de cristallites par des liaisons ponctuelles covalentes de type Mo-O-Al.

Les calculs utilisant la DFT ont montré également une bonne représentativité de la phase MoS<sub>2</sub> massique par cette entité Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> de taille relativement réduite ; c'est pourquoi, ce modèle a été conservé pour étudier au moyen de la DFT des sites catalytiques potentiellement responsables de la réactivité en HDS de petites particules de sulfure de molybdène.

Bien que de nombreuses informations aient été accumulées depuis une dizaine d'années, les débats sur la localisation des sites actifs des catalyseurs non promus à base de sulfure de molybdène supportés ou non, sur les fonctions catalytiques de cette phase active et sur le mécanisme réactionnel en HDS demeurent sans réelle conclusion. Différentes études se contredisent explicitement et rares sont les efforts engagés dans l'élucidation de ces disparités. Il est néanmoins admis en règle générale que les positions correspondant aux lacunes en atome de soufre des arêtes des plaquettes de MoS<sub>2</sub> constituent les sites les plus réactifs pour l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation [1-3]. Ce dernier chapitre est en partie dédié à l'étude de différents défauts potentiellement liés à la réactivité du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>.

Comme le mode d'action des sites actifs fait encore l'objet de débats, la discussion sur le mode d'interaction des molécules avec le catalyseur est aussi largement ouverte. L'adsorption des molécules hétéroaromatiques peut se faire par le biais de l'hétéroatome [4-7] ou par le biais du nuage électronique du cycle aromatique [4, 6-10]. Cette adsorption peut avoir lieu au

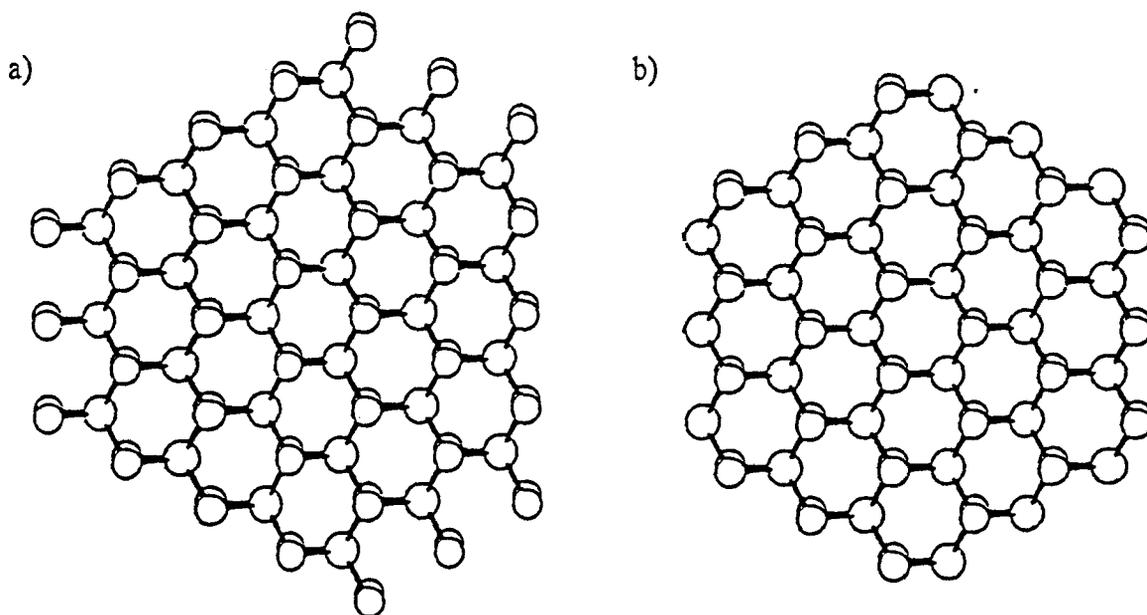
niveau de lacunes en atome de soufre [11-18] et, en dépit d'une adsorption possible au niveau des plans de base des feuillets de MoS<sub>2</sub> [19], la plupart des théories considèrent les arêtes des feuillets comme les uniques sites capables de faciliter les réactions d'hydrotraitement. Afin de modéliser à l'aide de la DFT la réactivité de ces sites actifs créés en bordure du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, l'adsorption de molécules telles que le thiophène, composé hétéroaromatique modèle contenu dans les coupes pétrolières, et le dihydrogène, présent dans le mélange gazeux réactionnel, a été envisagée.

Cet aspect de la réactivité a alors été complété par une brève investigation de l'effet de promotion par le cobalt. En effet, l'introduction d'atomes de cobalt lors de la synthèse du précurseur oxyde permet d'obtenir un sulfure promu dont l'activité en HDS est accrue d'un facteur 6 par rapport à l'activité du sulfure de molybdène non promu [20-21]. Dans le but de caractériser le rôle du promoteur, différents modèles Co<sub>x</sub>Mo<sub>12-x</sub>S<sub>24</sub> ont été étudiés à l'aide de la DFT.

## II) LES SITES ACTIFS DES PLAQUETTES DE MoS<sub>2</sub>

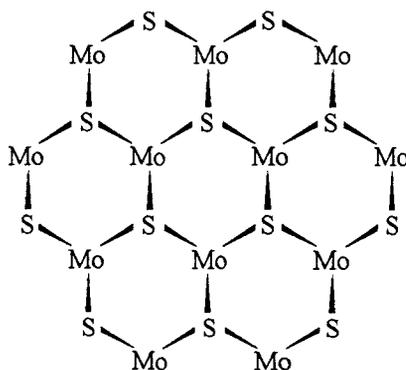
### II-1) La réactivité des sites de bord

Dans la structure lamellaire du sulfure de molybdène, les atomes de molybdène sont liés à six atomes de soufre suivant une configuration prismatique à base trigonale et chaque atome de soufre est lié à trois atomes de molybdène voisins. Ces atomes de soufre tricoordinés et fortement liés aux atomes de molybdène sont, par conséquent, particulièrement inertes et forment les plans de base des feuilletts (Chapitre 1, Figure 10, page 19). Compte tenu de la faible réactivité de ces atomes de soufre tricoordinés, l'activité catalytique du sulfure de molybdène, présent sous la forme de plaquettes hexagonales, a été corrélée aux atomes partiellement insaturés, localisés sur les arêtes de ces plaquettes [22].



**Figure 1 :** Structure d'une plaquette hexagonale, fragment d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>.  
Les grands cercles représentent les atomes de molybdène, les plus petits les atomes de soufre.  
a) Tous les atomes de molybdène sont hexacoordinés  
b) Tous les atomes de soufre simplement liés sont éliminés.

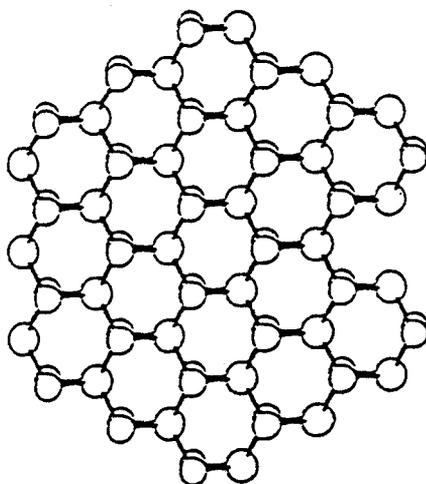
Comme évoqué au chapitre précédent, plusieurs sites peuvent exister en bordure d'une plaquette hexagonale de MoS<sub>2</sub>. Un modèle où tous les atomes de molybdène sont hexacoordinés présente sur ses arêtes des atomes de soufre liés à un unique atome de molybdène (Figure 1a), lesquels peuvent être saturés par un atome d'hydrogène pour former un groupe S-H en bordure de la plaquette (Chapitre 4, Figures 7 et 8, page 127). Ces groupes S-H ou atomes de soufre simplement liés aux atomes de molybdène sont éliminés lors de la réduction préliminaire du catalyseur sulfuré à 200°C sous un courant de dihydrogène [23], imposant alors une coordinence insaturée aux atomes de molybdène désormais localisés en bordure du feuillet (Figure 1b). Dès lors, deux types d'atomes potentiellement actifs en hydrodésulfuration sont répertoriés en bordure d'une plaquette hexagonale : les atomes de molybdène tétracoordinés Mo<sub>(4)</sub> et les atomes de soufre S<sub>(2)</sub> pontés entre deux atomes de molybdène. C'est pourquoi, le fragment Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> (Figure 2) choisi comme modèle est susceptible de fournir une bonne représentation de la réactivité en hydrodésulfuration des feuillets de sulfure de molybdène.



**Figure 2 :** Modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> partiellement insaturé choisi pour les calculs au moyen de la DFT

Les résultats expérimentaux [23] ont montré une activité optimale pour l'hydrogénation de l'isoprène lorsque le catalyseur MoS<sub>2</sub> a préalablement subi une réduction à 550°C, température à partir de laquelle non seulement les atomes de soufre simplement liés peuvent

être éliminés mais également quelques atomes de soufre pontés. Par conséquent, l'activité catalytique du sulfure de molybdène pourrait également être corrélée à une cavité en bordure du feuillet imposée par une simple ou double lacune en atomes de soufre. Un modèle de phase active construit sur la base d'une plaquette hexagonale de stœchiométrie  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$  est présenté en figure 3 ; les atomes de soufre simplement liés ont été retirés ainsi qu'une paire d'atomes de soufre pontés afin de créer une cavité correspondant à une double lacune en atomes de soufre considérée comme site actif en HDS [5].



**Figure 3 :** Structure d'une plaquette hexagonale de stœchiométrie  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ , présentant une double lacune en atomes de soufre [5].

Les grands cercles représentent les atomes de molybdène, les plus petits les atomes de soufre.

Des calculs de mécanique moléculaire appliqués au modèle présenté en figure 3 ont mis en évidence les potentialités catalytiques des atomes de molybdène et de soufre proches de la cavité pour l'adsorption du thiophène [5]. La modélisation de sites actifs créés par élimination de deux atomes de soufre pontés  $\text{S}_{(2)}$  et localisés sur les arêtes d'un fragment de feuillet  $\text{H}_6\text{Mo}_3\text{S}_9$  (Chapitre 4, page 123) a également été envisagée au moyen de la DFT par Mitchell et al. [24].

Nous envisageons dans ce travail d'étudier au moyen de la DFT les divers sites catalytiques d'une plaquette hexagonale de  $\text{MoS}_2$  en retirant progressivement les atomes de

soufre de notre précédent modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  dont la structure a été préalablement optimisée. Dans un premier temps, nous étudions l'influence d'une unique lacune en atome de soufre en fonction de sa position dans le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ . Ensuite, une double lacune sera créée en bordure du feuillet dans le but de modéliser à l'aide de la DFT un fragment de  $\text{MoS}_2$  semblable à la plaquette  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{52}$  étudiée en mécanique moléculaire par Brunier et al. [5] (Figure 3).

## II-2) Les différents modèles $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ étudiés à l'aide de la DFT

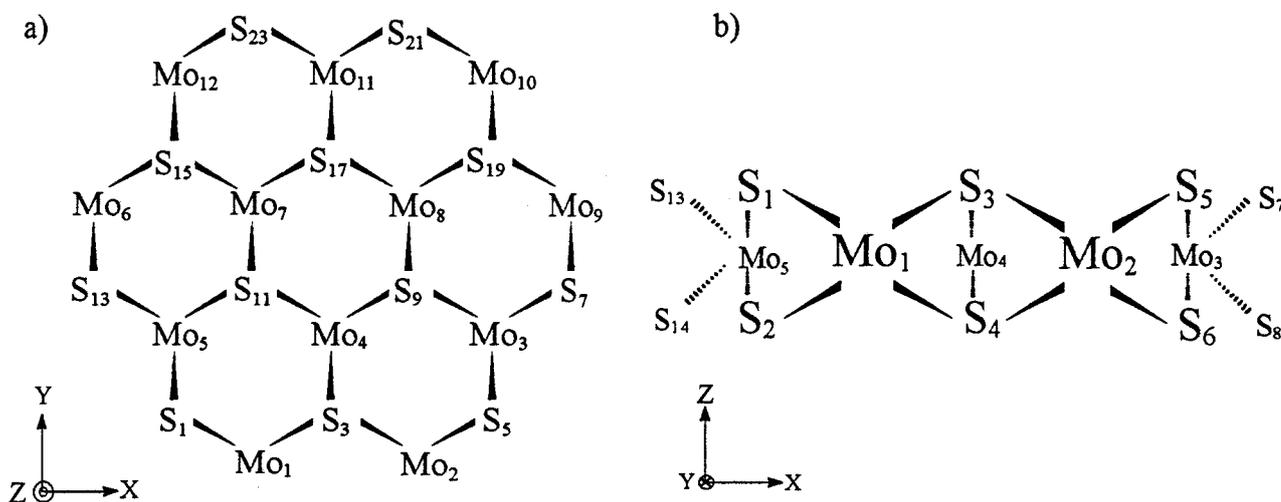
### II-2a) Présentation des modèles

Afin de différencier l'activité potentielle des nombreux sites catalytiques d'une plaquette hexagonale  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  représentative d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$ , de simples lacunes en atome de soufre sont créées successivement. Les variations d'énergie du modèle et la relaxation géométrique de sa structure par des calculs utilisant la DFT sont enregistrées pas à pas pour chacune des lacunes imposées à la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ .

En figure 4a, seuls les atomes de soufre appartenant au plan de base supérieur du feuillet de  $\text{MoS}_2$  ont été répertoriés ; ils sont référencés par une numérotation impaire. Le plan de base inférieur du feuillet, non représenté sur la figure 4a, est constitué d'atomes de soufre symétriques par rapport au plan médian composé d'atomes de molybdène ; ils portent alors une numérotation paire (Figure 4b). L'atome de soufre numéroté  $2n+2$  et appartenant au plan inférieur est donc symétrique, par rapport au plan médian du feuillet, à l'atome de soufre du plan supérieur référencé  $2n+1$ .

Les atomes de molybdène  $\text{Mo}_4$ ,  $\text{Mo}_7$ ,  $\text{Mo}_8$  sont hexacoordinés et localisés au cœur du feuillet :  $\text{Mo}_{(6)\text{int}}$  ; ils se distinguent des atomes de molybdène  $\text{Mo}_3$ ,  $\text{Mo}_5$  et  $\text{Mo}_{11}$ , également hexacoordinés mais situés à la périphérie du modèle :  $\text{Mo}_{(6)\text{ext}}$ . Quant aux atomes de molybdène

Mo<sub>1</sub>, Mo<sub>2</sub>, Mo<sub>6</sub>, Mo<sub>9</sub>, Mo<sub>10</sub>, Mo<sub>12</sub>, ils sont considérés comme potentiellement actifs en HDS car tétracoordinés en bordure de la plaquette de MoS<sub>2</sub> : Mo<sub>(4)</sub>.



**Figure 4** : Les différents atomes symétriquement équivalents dans Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>

a) Projection dans le plan xOy

b) Projection partielle dans le plan xOz

Les atomes de soufre S<sub>(3)</sub> triplement liés aux atomes de molybdène voisins correspondent aux atomes inertes du plan de base ; ils diffèrent simplement par leur position plus ou moins éloignée de la périphérie du modèle en formant deux sous-groupes : S<sub>(3)int</sub> pour les atomes S<sub>9</sub>, S<sub>10</sub>, S<sub>11</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>17</sub>, S<sub>18</sub> et S<sub>(3)ext</sub> pour les atomes S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>15</sub>, S<sub>16</sub>, S<sub>19</sub>, S<sub>20</sub>. Les atomes de soufre S<sub>(2)</sub> insaturés et pontés entre deux atomes de molybdène sont équivalents entre eux dans le modèle choisi ; ils correspondent aux douze atomes de soufre non énumérés jusqu'alors.

Trois catégories d'atomes de soufre équivalents par des opérations de symétrie apparaissent donc dans le modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> choisi ; aussi, les atomes S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> et S<sub>11</sub> ont été sélectionnés pour représenter respectivement un atome de soufre S<sub>(2)</sub>, d'une arête de la plaquette de MoS<sub>2</sub> et les atomes de soufre du plan de base situés en périphérie ainsi qu'au centre de la plaquette : S<sub>(3)ext</sub> et S<sub>(3)int</sub>.

## II-2b) Influence des lacunes sur l'énergie du système

Pour chacune des trois configurations  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ , où un atome de soufre respectivement de type  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_{11}$  a été retiré du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  initialement optimisé à l'aide de la DFT (Chapitre 4, page 132), l'énergie des liaisons du système est évaluée dans l'approximation LDA [25, 26] suivie d'une correction (NL-P) non-locale post-SCF de type Becke Perdew [27, 28]. Les atomes de molybdène sont définis par la base double-zêta (DZ) disponible dans le programme ADF pour tous les éléments de transition alors que les atomes de soufre sont représentés par la base DZP incluant un terme de polarisation. Un atome de soufre du fragment  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  préalablement optimisé ayant été retiré, le modèle ne possède plus de plan de symétrie ; de ce fait, l'optimisation géométrique de chaque configuration  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  est particulièrement longue. L'énergie de leur configuration optimisée et la durée approximative de leur optimisation géométrique sont regroupées dans le tableau 1 en fonction de la nature des lacunes en atome de soufre.

Modèle	Nature de la lacune	Energie liante LDA (eV)	Energie liante NL-P (eV)	Temps CPU * (heures)
$\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$	pas de lacune	-251.977	-219.719	référence
$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$	$\text{S}_1$	-246.459	-215.502	205
$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$	$\text{S}_3$	-245.406	-214.297	95
$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$	$\text{S}_{11}$	-245.075	-214.011	87

**Tableau 1** : Energies en fonction de la nature de la lacune imposée au modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

\* Temps CPU relatif au processeur R4400 d'une station de travail Silicon Graphics

Au vu de l'énergie des systèmes, le fragment  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  déduit de la plaquette hexagonale  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  par retrait de l'atome de soufre  $\text{S}_1$  est nettement plus stable que les fragments  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  issus de la même plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  à laquelle un atome de soufre du plan de base ( $\text{S}_3$  ou  $\text{S}_{11}$ ) a

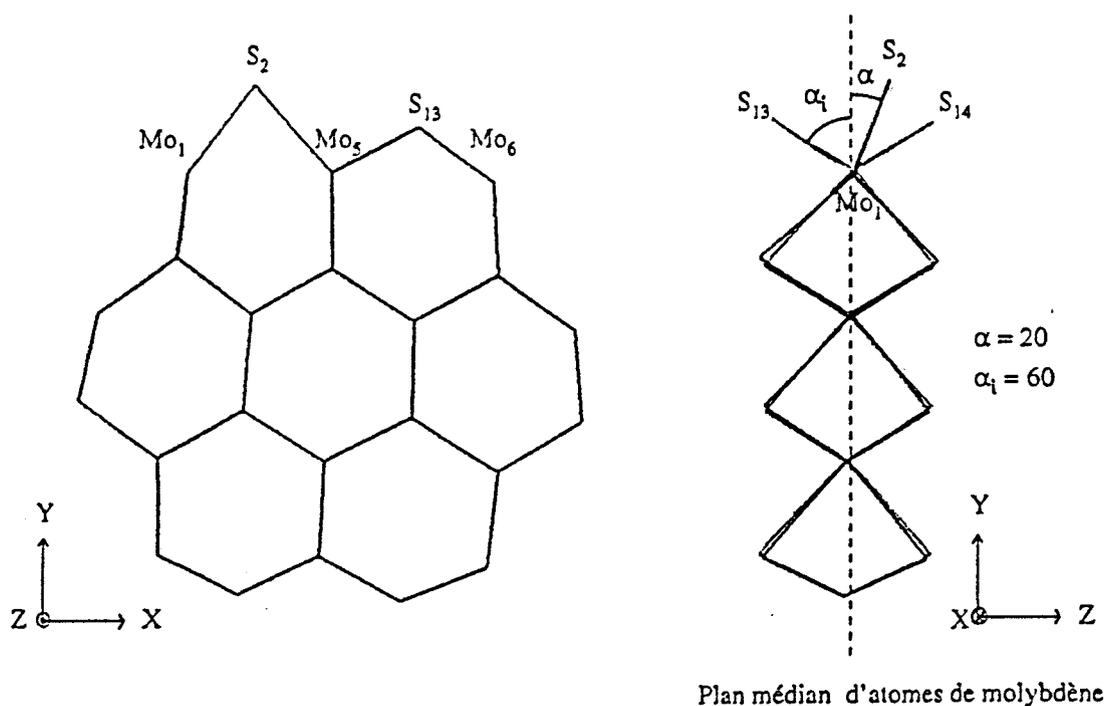
été éliminé. Suivant la référence NL-P, une énergie supplémentaire de 1.205 eV et 1.491 eV, soit 116.2 kJ mol<sup>-1</sup> et 143.7 kJ mol<sup>-1</sup>, est nécessaire au retrait d'un atome de type S<sub>3</sub> et S<sub>11</sub> par rapport à l'élimination d'un atome de soufre S<sub>1</sub> localisé en bordure du feuillet. De même, le retrait d'un atome de soufre S<sub>11</sub> du plan de base du feuillet, placé au cœur de la plaquette, exige une énergie supplémentaire de 27.5 kJ mol<sup>-1</sup> par rapport à l'élimination d'un atome de soufre S<sub>3</sub> du même plan de base mais localisé en périphérie de la plaquette hexagonale. Ces valeurs numériques confirment les données expérimentales concernant la stabilité relative des atomes de soufre tricoordinés appartenant au plan de base de chacun des feuillets de MoS<sub>2</sub> par rapport aux atomes pontés situés sur les arêtes de ce feuillet. Quant à l'élimination des atomes d'un même plan de base, elle est d'autant plus exigeante en énergie que ces atomes de soufre sont localisés au centre de la plaquette hexagonale représentative du feuillet de MoS<sub>2</sub>.

### II-2c) Relaxation de la structure géométrique des modèles

En ce qui concerne la structure optimisée au moyen de la DFT des différents modèles Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub>, elle est peu différente de la structure optimisée de la plaquette Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> pour les deux dernières configurations correspondant au retrait des atomes S<sub>3</sub> et S<sub>11</sub>. Par contre, l'élimination d'un atome de soufre ponté S<sub>1</sub> en bordure de la plaquette implique une modification sensible de la structure géométrique du fragment Mo<sub>12</sub>S<sub>13</sub> au voisinage de la lacune.

Si le retrait d'un atome de soufre triplement lié aux atomes de molybdène voisins tel que S<sub>3</sub> ou S<sub>11</sub> ne perturbe pas la position de leur atome symétrique, en l'occurrence S<sub>4</sub> ou S<sub>12</sub>, l'élimination d'un atome de soufre ponté (S<sub>1</sub>) entraîne une migration de l'atome symétrique S<sub>2</sub> dans le plan médian. En effet, le plan (Mo<sub>1</sub>S<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>) fait initialement un angle  $\alpha_i$  de 60° avec le plan médian composé d'atomes de molybdène ; or cet angle  $\alpha$  est réduit à 20° dans la structure optimisée du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> présentant une lacune S<sub>1</sub> (Figure 5). La diminution permanente

de cet angle  $\alpha$  entre le plan ( $\text{Mo}_1\text{S}_2\text{Mo}_5$ ) et le plan d'atomes de molybdène, pour chaque itération dans le processus d'optimisation de la géométrie, laisse donc supposer une position optimale de l'atome  $\text{S}_2$  dans le plan médian ( $\alpha = 0^\circ$ ). Toutefois, la structure optimisée du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  avec une lacune  $\text{S}_1$  présentée jusqu'à présent correspond à la dixième itération géométrique, après 205 heures de calcul, où la différence d'énergie entre itérations successives a atteint  $3.7 \cdot 10^{-2}$  eV comparée au critère de convergence fixé à  $2.7 \cdot 10^{-2}$  eV. Un calcul complémentaire, imposant l'angle  $\alpha$  à  $0^\circ$ , a permis d'abaisser l'énergie du système de 0.105 eV confirmant ainsi notre hypothèse précédente relative à une position optimale de l'atome de soufre  $\text{S}_2$  dans le plan médian des atomes de molybdène.



**Figure 5 :** Projections du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  avec une lacune de type  $\text{S}_1$

La création d'une lacune quelconque en atome de soufre induit l'apparition d'atomes de molybdène de coordinence inférieure ; c'est pourquoi, tout atome de molybdène hexacoordiné ( $\text{Mo}_{(6)\text{int}}$ ,  $\text{Mo}_{(6)\text{ext}}$ ) peut devenir pentacoordiné ( $\text{Mo}_{(5)\text{int}}$ ,  $\text{Mo}_{(5)\text{ext}}$ ) et tout atome de molybdène

tétracoordiné  $\text{Mo}_{(4)}$  et localisé en bordure de la plaquette peut devenir tricoordiné  $\text{Mo}_{(3)}$ . Les principales variations des longueurs moyennes des différentes liaisons Mo-S dépendant des multiples coordinences sont relevées dans le tableau 2 pour les modèles  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  et  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ .

Quelles que soient les perturbations géométriques du modèle engendrées par la création d'une lacune quelconque en atome de soufre, le cœur de la plaquette hexagonale demeure inchangé ; en effet, les variations des longueurs moyennes entre les atomes  $\text{Mo}_{(6)\text{int}}$  et  $\text{S}_{(3)\text{int}}$  ou  $\text{S}_{(3)\text{ext}}$  n'excèdent pas 0.5%. A l'inverse, une décroissance des longueurs moyennes de liaison est observée avec la diminution de la coordinence des atomes de cette liaison ; par exemple, une différence maximale de 6% est observée entre la longueur moyenne d'une liaison  $\text{Mo}_{(6)\text{int}}-\text{S}_{(3)\text{ext}}$  et celle d'une liaison  $\text{Mo}_{(3)}-\text{S}_{(3)\text{ext}}$  alors que les distances des liaisons  $\text{Mo}_{(5)\text{int}}-\text{S}_{(3)\text{ext}}$  et  $\text{Mo}_{(4)}-\text{S}_{(3)\text{ext}}$  présentent des valeurs intermédiaires.

Liaison	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$
		Lacune $\text{S}_{(3)\text{int}}$	Lacune $\text{S}_{(3)\text{ext}}$	Lacune $\text{S}_{(2)}$
$\text{Mo}_{(6)\text{int}} - \text{S}_{(3)\text{int}}$	2.392	2.405	2.398	2.398
$\text{Mo}_{(6)\text{int}} - \text{S}_{(3)\text{ext}}$	2.414	2.415	2.405	2.417
$\text{Mo}_{(6)\text{ext}} - \text{S}_{(3)\text{int}}$	2.414	2.431	2.427	2.448
$\text{Mo}_{(6)\text{ext}} - \text{S}_{(2)}$	2.380	2.390	2.403	2.381
$\text{Mo}_{(5)\text{int}} - \text{S}_{(3)\text{int}}$	***	2.375	2.362	***
$\text{Mo}_{(5)\text{int}} - \text{S}_{(3)\text{ext}}$	***	2.395	2.371	***
$\text{Mo}_{(5)\text{ext}} - \text{S}_{(3)\text{int}}$	***	2.415	***	2.383
$\text{Mo}_{(5)\text{ext}} - \text{S}_{(2)}$	***	2.370	***	2.368
$\text{Mo}_{(4)} - \text{S}_{(3)\text{ext}}$	2.350	2.353	2.350	2.350
$\text{Mo}_{(4)} - \text{S}_{(2)}$	2.315	2.319	2.315	2.312
$\text{Mo}_{(3)} - \text{S}_{(3)\text{ext}}$	***	***	2.305	2.271
$\text{Mo}_{(3)} - \text{S}_{(2)}$	***	***	2.268	2.292

**Tableau 2 :** Longueurs moyennes en ångström des différentes liaisons Mo-S

Le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  avec une unique lacune en atome de soufre de type  $\text{S}_{11}$  présente les atomes de molybdène les moins insaturés ( $\text{Mo}_{(5)\text{int}}$  et  $\text{Mo}_{(5)\text{ext}}$ ); il est donc peu stabilisé par les déformations géométriques. Ces déformations peu nombreuses lors de la relaxation peuvent

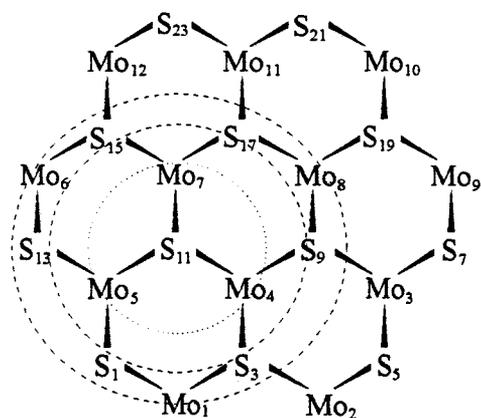
être corrélées à la difficulté d'élimination d'un atome de soufre situé dans le plan de base du feuillet et au centre de la plaquette hexagonale. Au contraire, les déformations géométriques du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  présentant une lacune en bordure du feuillet par retrait de l'atome de soufre  $\text{S}_1$  stabilisent la plaquette ; une énergie plus faible est donc nécessaire pour éliminer un atome de soufre en bordure du feuillet.

La diminution des longueurs moyennes des différentes liaisons Mo-S avec le degré d'insaturation des atomes induit également des distances plus courtes entre atomes de molybdène insaturés et situés en bordure de la plaquette. Une interaction de type métallique entre atomes de molybdène peut donc être envisagée ; elle contribuerait à stabiliser les modèles possédant une lacune en atome de soufre. Cette influence des interactions de type métallique entre atomes de molybdène insaturés, de part et d'autre d'une lacune en atome de soufre, est reprise lors de l'étude du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  présentant une double lacune.

#### II-2d) Lacune et répartition électronique

L'étude de la répartition électronique dans l'ensemble de la structure d'une plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  liée au fragment d'alumine (Chapitre 4, page 147) a révélé un effet électronique à très courte distance des liaisons covalentes modélisées entre la phase active et le support. Dans la présente étude, la création d'une simple lacune en atome de soufre en différentes positions aura-t-elle une influence notable à plus longue distance sur la répartition électronique dans l'ensemble du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  ? Pour répondre à cette question, les charges ponctuelles de Mulliken ont été relevées pour différentes configurations, à savoir la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  sans lacune et les trois précédents modèles  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  déduits par retrait respectif des atomes de soufre  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_{11}$  (Tableau 3).

	Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub> sans lacune	Mo <sub>12</sub> S <sub>23</sub> lacune S <sub>11</sub>	Mo <sub>12</sub> S <sub>23</sub> lacune S <sub>3</sub>	Mo <sub>12</sub> S <sub>23</sub> Lacune S <sub>1</sub>
Mo <sub>1</sub>	0.603	0.492	0.533	0.609
Mo <sub>2</sub>	0.605	0.611	0.530	0.604
Mo <sub>3</sub>	0.530	0.528	0.412	0.476
Mo <sub>4</sub>	0.586	0.702	0.774	0.253
Mo <sub>5</sub>	0.532	0.601	0.408	0.682
Mo <sub>6</sub>	0.606	0.495	0.586	0.633
Mo <sub>7</sub>	0.593	0.704	0.562	0.522
Mo <sub>8</sub>	0.591	0.454	0.568	0.599
Mo <sub>9</sub>	0.608	0.591	0.584	0.591
Mo <sub>10</sub>	0.605	0.611	0.589	0.582
Mo <sub>11</sub>	0.534	0.530	0.528	0.513
Mo <sub>12</sub>	0.607	0.612	0.596	0.620
S <sub>1</sub>	-0.325	-0.359	-0.346	***
S <sub>2</sub>	-0.324	-0.315	-0.303	-0.400
S <sub>3</sub>	-0.306	-0.344	***	-0.313
S <sub>4</sub>	-0.305	-0.300	-0.323	-0.278
S <sub>5</sub>	-0.324	-0.315	-0.347	-0.308
S <sub>6</sub>	-0.325	-0.320	-0.303	-0.301
S <sub>7</sub>	-0.325	-0.320	-0.322	-0.323
S <sub>8</sub>	-0.325	-0.321	-0.319	-0.322
S <sub>9</sub>	-0.210	-0.246	-0.248	-0.219
S <sub>10</sub>	-0.210	-0.201	-0.186	-0.206
S <sub>11</sub>	-0.211	***	-0.248	-0.212
S <sub>12</sub>	-0.212	-0.226	-0.187	-0.216
S <sub>13</sub>	-0.324	-0.360	-0.322	-0.354
S <sub>14</sub>	-0.324	-0.314	-0.318	-0.321
S <sub>15</sub>	-0.307	-0.346	-0.297	-0.308
S <sub>16</sub>	-0.307	-0.300	-0.306	-0.298
S <sub>17</sub>	-0.211	-0.246	-0.215	-0.218
S <sub>18</sub>	-0.210	-0.201	-0.209	-0.222
S <sub>19</sub>	-0.309	-0.304	-0.297	-0.292
S <sub>20</sub>	-0.309	-0.315	-0.305	-0.290
S <sub>21</sub>	-0.325	-0.320	-0.318	-0.319
S <sub>22</sub>	-0.324	-0.321	-0.319	-0.322
S <sub>23</sub>	-0.324	-0.315	-0.316	-0.319
S <sub>24</sub>	-0.325	-0.319	-0.318	-0.323



En pointillé sont représentées les trois premières sphères de coordination de l'atome de soufre S<sub>11</sub>

**Tableau 3 :** Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken dans les différents modèles.

Quelle que soit la nature de la lacune S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> ou S<sub>11</sub>, la charge ponctuelle des atomes Mo<sub>9</sub>, Mo<sub>10</sub>, Mo<sub>11</sub>, Mo<sub>12</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>19</sub>, S<sub>20</sub>, S<sub>21</sub>, S<sub>22</sub>, S<sub>23</sub> et S<sub>24</sub> éloignés de cette lacune n'est que très peu modifiée. La différence maximale entre la charge d'un des atomes référencés ci-dessus appartenant à l'un ou l'autre des modèles Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> et la charge du même atome dans la

plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  n'excède pas 4%. Par conséquent, la création d'une lacune en atome de soufre, au même titre que la création d'une liaison covalente avec le support, demeure un effet très localisé sur la plaquette hexagonale. De ce fait, l'activité catalytique d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  ne peut être corrélée qu'à la modification des charges atomiques dans le proche environnement d'une lacune et non à une modification électronique de l'ensemble de la structure lamellaire.

Plus précisément, la création d'une quelconque lacune en atome de soufre engendre des perturbations électroniques dans les premières sphères de coordination. Ces principaux transferts de charge s'opèrent au niveau des atomes de molybdène des première et troisième sphères de coordination alors que les atomes de soufre de la seconde sphère de coordination sont, quant à eux, moins perturbés. En effet, la variation maximale de la charge des atomes de molybdène est respectivement de 23%, 32% et 57% pour les lacunes  $S_{11}$ ,  $S_3$ , et  $S_1$  alors que la variation maximale de la charge des atomes de soufre est respectivement de 16.5%, 18% et 23%. D'ores et déjà, la réactivité de  $\text{MoS}_2$  peut être corrélée à une modification électronique plus importante des atomes de molybdène que celle des atomes de soufre.

Au vu de ces résultats, la variation de charge est d'autant plus importante que la lacune créée est proche de la bordure du feuillet. Par ailleurs, les charges ponctuelles positives les plus élevées sont localisées en périphérie du modèle ( $\text{Mo}_1$ ,  $\text{Mo}_2$  et  $\text{Mo}_6$ ) pour la lacune  $S_1$  alors que les lacunes  $S_{11}$  et  $S_3$  induisent une répartition des charges positives au cœur de la plaquette. De ce fait, la création d'une lacune  $S_1$  implique une importante modification dans la distribution des charges, en concentrant les électrons au cœur de la plaquette et en augmentant le caractère électrophile des atomes de molybdène répartis sur les arêtes qui pourraient alors interagir avec les nuages électroniques des molécules aromatiques telles que le thiophène, le dibenzothiophène, etc...

### II-3) Le modèle $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ étudié au moyen de la DFT

De l'étude précédente relative à l'influence sur l'énergie, la géométrie et la répartition électronique d'une simple lacune en atome de soufre en diverses positions du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  s'est dégagée une activité catalytique potentielle d'une lacune située en bordure du feuillet. Elle est énergétiquement plus facile à créer et induit sur les arêtes de la plaquette des atomes de molybdène insaturés et possédant un caractère électrophile plus marqué ; cependant l'accessibilité de ces atomes de molybdène est réduite par une migration de l'atome  $\text{S}_2$ , initialement symétrique à cette lacune, dans le plan médian composé d'atomes de molybdène. C'est pourquoi, l'investigation d'une double lacune ( $\text{S}_1$  et  $\text{S}_2$ ) en bordure du feuillet a été envisagée ; le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  ainsi créé devient alors comparable à celui proposé par Brunier et al. [5] constitué d'une plaquette de stœchiométrie  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{52}$  (Figure 3).

#### II-3a) Influence des lacunes sur l'énergie du système

Les énergies LDA des liaisons du système, calculées suivant l'approximation locale de la densité [25, 26] et les énergies NL-P non-locales incluant la contribution post-SCF d'échange et de corrélation de type Becke Perdew [27, 28] sont relevées dans le tableau 4 pour les trois modèles  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ ,  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  et  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  dont la structure a été optimisée.

Si le retrait de l'atome  $\text{S}_1$  de la plaquette initiale  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  s'avère plus favorable que l'élimination des atomes de soufre  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_{11}$  appartenant au plan de base des feuillets, la création de la double lacune  $\text{S}_1$  et  $\text{S}_2$  nécessite une énergie supérieure pour l'élimination du second atome de soufre par rapport à la création d'une unique lacune. En effet, la différence entre les énergies liantes NL-P des modèles  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  et  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  présentant la lacune  $\text{S}_1$  est de 4.217 eV, soit 406.5 kJ mol<sup>-1</sup>, alors que l'élimination du second atome de soufre  $\text{S}_2$  nécessite une énergie supplémentaire de 5.667 eV, soit 546.3 kJ mol<sup>-1</sup>, pour obtenir le modèle optimisé  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ .

Compte tenu des énergies liantes NL-P calculées et de la perturbation localisée d'une unique lacune, tant au niveau géométrique qu'électronique, la création de multiples lacunes simples en atome de soufre réparties sur l'ensemble de la plaquette hexagonale semblerait plus favorable que la création d'une double lacune en atomes de soufre symétriques tels que  $S_1$  et  $S_2$ . Cette hypothèse resterait néanmoins à vérifier par l'optimisation d'un nouveau modèle  $Mo_{12}S_{22}$  présentant des lacunes  $S_1$  et  $S_{21}$  ou un modèle intermédiaire avec des lacunes  $S_1$  et  $S_{13}$ .

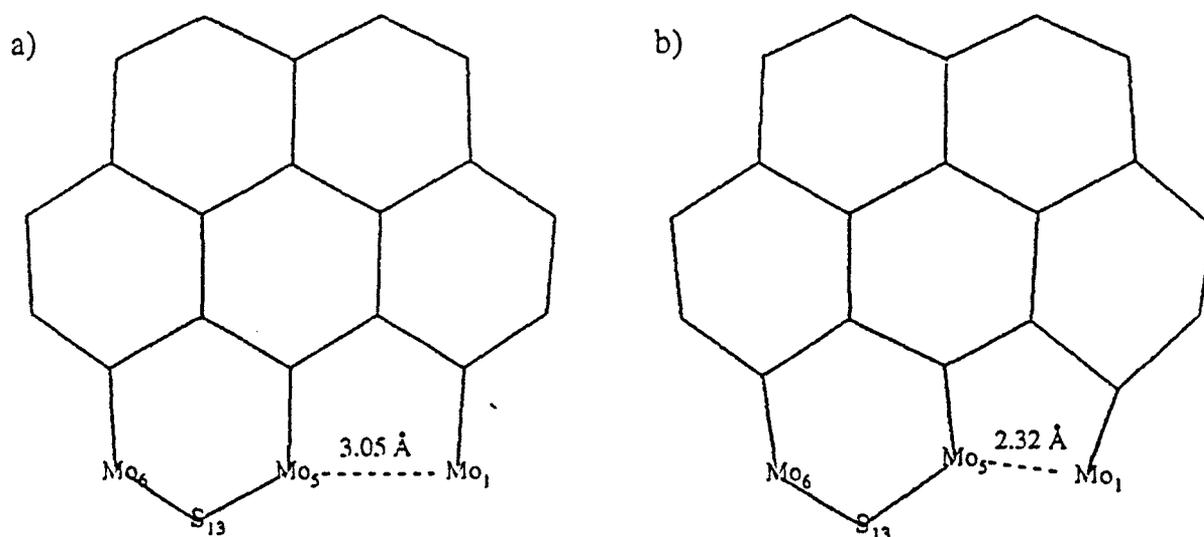
Modèle	Nature de la lacune	Energie liante LDA (eV)	Energie liante NL-P (eV)	Temps CPU* (heures)
$Mo_{12}S_{24}$	pas de lacune	-251.977	-219.719	référence
$Mo_{12}S_{23}$	$S_1$	-246.459	-215.502	205
$Mo_{12}S_{22}$	$S_1$ et $S_2$	-240.280	-209.835	270

**Tableau 4** : Energies en fonction des lacunes imposées au modèle  $Mo_{12}S_{24}$   
 \* Temps CPU relatif au processeur R4400 d'une station de travail Silicon Graphics

Cette plus grande instabilité du modèle  $Mo_{12}S_{22}$ , par rapport au modèle  $Mo_{12}S_{23}$ , peut cependant trouver une explication dans une réactivité supérieure de la double lacune vis à vis de la simple lacune. De ce fait, il paraît raisonnable d'assimiler la cavité créée par cette double lacune en atomes de soufre  $S_1$  et  $S_2$  comme site actif en HDS. Un atome de soufre d'une molécule à désulfurer telle que le thiophène pourrait être piégé dans cette cavité ou le thiophène pourrait être adsorbé en bordure du feuillet par interaction entre le noyau aromatique et les atomes de molybdène insaturés et électrophiles de la cavité. Admettant ces hypothèses, une étude relative à l'approche d'une molécule de thiophène vers la cavité a été effectuée au moyen de la DFT ; elle sera présentée au paragraphe III (page 176).

## II-3b) Relaxation de la géométrie du modèle $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$

Le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  présenté en figure 6a se déduit de la structure optimisée de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  par retrait des atomes de soufre  $\text{S}_1$  et  $\text{S}_2$ . La formation de la double lacune en atomes de soufre symétriques permet d'appliquer à nouveau une symétrie  $\text{Cs}$  par rapport au plan médian durant l'optimisation de la géométrie du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  ; chaque itération devient alors plus rapide autorisant la poursuite de cette optimisation jusqu'à son terme.



**Figure 6 :** Configuration initiale (a) et optimisée (b) du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$

Comme le révèle la configuration optimisée du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  (Figure 6b), seules de très faibles variations géométriques affectent le cœur de la plaquette. Toutes les liaisons Mo-S situées à l'opposé de la cavité, indépendamment de la coordinence insaturée de leurs atomes, demeurent également semblables. Les principales déformations géométriques apparaissent au voisinage de la cavité où les liaisons Mo-S environnantes sont perturbées par une interaction de type métallique entre les atomes  $\text{Mo}_1$  et  $\text{Mo}_5$ , interaction d'autant plus forte dans le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  que l'atome de molybdène  $\text{Mo}_1$  est faiblement coordonné (Tableau 5).

Modèle	Nature de la lacune	Coordinnence des atomes de la liaison de type métallique	Distance Mo <sub>1</sub> - Mo <sub>5</sub>
Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub>	pas de lacune	Mo <sub>(6)</sub> - Mo <sub>(4)</sub>	3.05 Å
Mo <sub>12</sub> S <sub>23</sub>	Lacune S <sub>1</sub>	Mo <sub>(5)</sub> - Mo <sub>(3)</sub>	2.87 Å
Mo <sub>12</sub> S <sub>22</sub>	Lacunes S <sub>1</sub> et S <sub>2</sub>	Mo <sub>(4)</sub> - Mo <sub>(2)</sub>	2.32 Å

**Tableau 5 :** Interaction de type métallique Mo-Mo et insaturation des atomes de molybdène

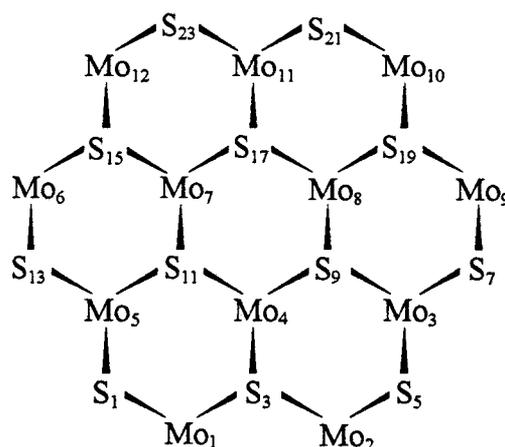
Au vu des distances entre les atomes Mo<sub>1</sub> et Mo<sub>5</sub>, l'interaction de type métallique Mo-Mo est d'autant plus forte que le nombre de lacune en atome de soufre imposé au voisinage de ces deux atomes de molybdène est élevé. Cette diminution des distances entre atomes de molybdène avec l'augmentation de leur degré d'insaturation dans les modèles Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> et Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub> peut être associée aux résultats d'Agostini et al. [29]. Ils ont montré à l'aide d'analyses spectroscopiques EXAFS que les distances moyennes entre atomes de molybdène diminuent avec la taille des particules de MoS<sub>2</sub>, en l'occurrence quand le nombre d'atomes insaturés augmente en bordure des modèles. De plus, les distances Mo-Mo calculées dans ce travail demeurent comparables à la distance de 2.72 Å entre atomes de molybdène dans l'entité (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>] dont les données cristallographiques sont disponibles [30].

Cette interaction de type métallique entre atomes de molybdène dont l'insaturation croît avec le nombre de lacunes en atome de soufre tend à compenser l'effet de ces lacunes. Or, la diminution de la distance Mo<sub>1</sub>-Mo<sub>5</sub> avec le nombre de lacunes s'oppose aux résultats de mécanique moléculaire de Brunier et al. [5] ou de Drew et al. [31] préconisant une ouverture de la cavité. Toutefois, une différence importante existe dans la localisation de la cavité en fonction du modèle retenu. En effet, nous avons modélisé à l'aide de la DFT une double lacune située en coin de la plaquette alors que Brunier et al. [5] et Drew et al. [31] ont respectivement modélisé par mécanique moléculaire des cavités situées au milieu des arêtes des plaquettes Mo<sub>27</sub>S<sub>54</sub> et Mo<sub>48</sub>S<sub>96</sub>.

### II-3c) Lacune et répartition électronique

L'étude de la répartition électronique sur l'ensemble des atomes des modèles  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$  en fonction de la position de la lacune en atome de soufre a montré une faible modification de la charge des atomes de soufre comparée à celle des atomes de molybdène proches de la lacune. Aussi dans la présente investigation, seule la charge des atomes de molybdène des différents modèles est répertoriée (Tableau 6).

	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ sans lacune	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{23}$ Lacune $\text{S}_1$	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ lacunes $\text{S}_1$ et $\text{S}_2$
$\text{Mo}_1$	0.603	0.609	0.395
$\text{Mo}_2$	0.605	0.604	0.633
$\text{Mo}_3$	0.530	0.476	0.474
$\text{Mo}_4$	0.586	0.253	0.338
$\text{Mo}_5$	0.532	0.682	0.653
$\text{Mo}_6$	0.606	0.633	0.609
$\text{Mo}_7$	0.593	0.522	0.531
$\text{Mo}_8$	0.591	0.599	0.595
$\text{Mo}_9$	0.608	0.591	0.609
$\text{Mo}_{10}$	0.605	0.582	0.607
$\text{Mo}_{11}$	0.534	0.513	0.507
$\text{Mo}_{12}$	0.607	0.620	0.597



**Tableau 6 :** Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken dans les différents modèles.

La création d'une double lacune en atomes de soufre  $\text{S}_1$  et  $\text{S}_2$  ne modifie pas notablement la charge des atomes de molybdène ( $\text{Mo}_9$ ,  $\text{Mo}_{10}$ ,  $\text{Mo}_{11}$  et  $\text{Mo}_{12}$ ) localisés à l'opposé de cette perturbation ; par contre, elle renforce le caractère métallique de l'interaction  $\text{Mo}_1$ - $\text{Mo}_5$  par transfert de charge intramoléculaire important entre les atomes de molybdène  $\text{Mo}_1$ ,  $\text{Mo}_4$  et  $\text{Mo}_5$  formant le contour de la cavité. L'atome  $\text{Mo}_1$  du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  présentant une double lacune en atomes de soufre présente le caractère électrophile le plus faible parmi les atomes de molybdène localisés en bordure de la plaquette. Cependant, la brusque diminution de la charge positive portée par l'atome de molybdène  $\text{Mo}_1$  peut être attribuée à l'importante

insaturation imposée par la double lacune. La modélisation d'une plaquette de taille supérieure, telle que  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{52}$  (Figure 3, page 160), rendrait les atomes de molybdène de la cavité équivalents et serait susceptible de réduire leur disparité électronique.

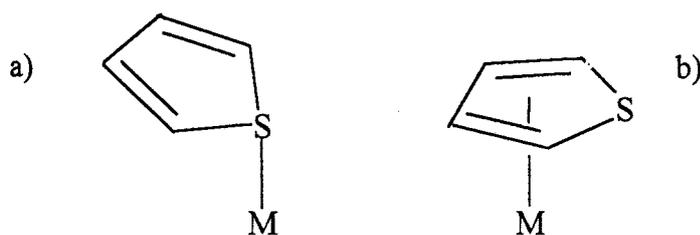
Par conséquent, cette interaction à fort caractère métallique observée sur le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ , existe principalement dans le cas d'une double lacune en atomes de soufre créée en bordure de la plaquette et de surcroît située dans un coin de cette dernière. La proportion d'atomes de soufre appartenant à une arête de la plaquette et localisés dans un coin diminue avec la taille du modèle ; en effet, elle est de 100% pour le présent modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ , de 66.6% pour le modèle  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$  et seulement de 50% pour une plaquette hexagonale  $\text{Mo}_{48}\text{S}_{96}$ . Compte tenu de ces proportions, la réactivité des lacunes en atomes de soufre localisées dans les coins de la plaquette ne peut être négligée par rapport à la réactivité des cavités placées au centre des arêtes ; cette remarque rend notre modèle tout à fait crédible, d'autant que des considérations d'encombrement stérique impliquent que le site en coin de la plaquette soit plus accessible par toute molécule aromatique de taille importante.

### III) INTERACTIONS D'UNE MOLÉCULE AVEC UN SITE ACTIF EN HDS

Dans la présente étude, le catalyseur  $\text{MoS}_2$  est représenté par une plaquette de stœchiométrie  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  où des sites potentiellement actifs en hydrodésulfuration sont créés par retrait d'atomes de soufre en bordure du feuillet et plus précisément en coin de la plaquette hexagonale. Les atomes de molybdène insaturés sont alors exposés et susceptibles d'interagir avec des molécules telles que le thiophène ou le dihydrogène présentes dans les réactions d'hydrodésulfuration ; le thiophène est un exemple classique de molécule soufrée à éliminer des coupes pétrolières et le dihydrogène provient du mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  introduit dans le réacteur et nécessaire à la réaction d'HDS. C'est pourquoi, l'élucidation partielle de ce mécanisme est envisagée par modélisation des interactions de ces molécules avec la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  en combinant la méthode de la fonctionnelle de la densité et la visualisation graphique des structures.

#### III-1) Les interactions entre $\text{MoS}_2$ et le thiophène

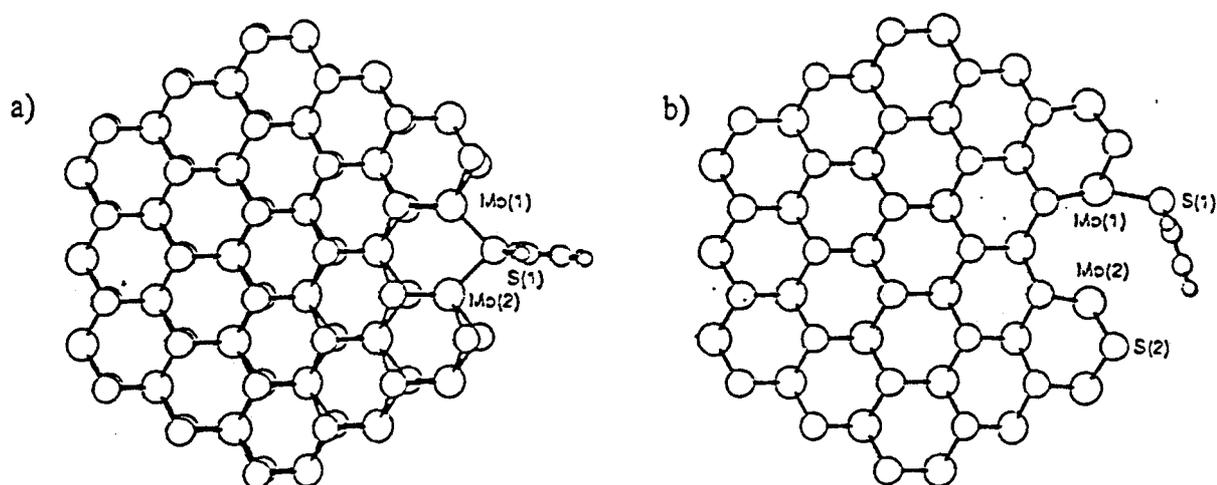
Les premières investigations de l'interaction du thiophène avec le sulfure de molybdène ont utilisé des méthodes quantiques à différents degrés de sophistication [15, 32-36]. Les résultats, dépendant du modèle initial et de la procédure de calcul (Hückel, CNDO, etc...), ont montré que deux configurations étaient envisageables (Figure 7).



**Figure 7** : Interaction entre le thiophène et un métal M quelconque

La première configuration consiste à créer une interaction entre l'atome de soufre du thiophène et les atomes de molybdène insaturés de la cavité considérés comme sites actifs en HDS (Figure 7a) ; la molécule plane du thiophène est dans cette configuration perpendiculaire à l'arête du feuillet. La seconde configuration consiste en une interaction d'un atome de molybdène insaturé du catalyseur avec le nuage électronique du noyau aromatique du thiophène (Figure 7b) ; la molécule plane est alors parallèle à l'arête du feuillet.

Deux modèles (Figure 8) de stabilité équivalente ont été étudiés ultérieurement en mécanique moléculaire par Brunier et al. [5]. Dans le premier modèle, la molécule de thiophène est perpendiculaire à l'arête du feuillet et l'atome de soufre du cycle aromatique, noté S(1) en figure 8a, est ponté entre les atomes de molybdène insaturés de la cavité. Le second modèle (Figure 8b) présente une liaison covalente entre un atome de molybdène de la cavité et l'atome de soufre du cycle aromatique, lequel est orienté de manière à favoriser les échanges d'électrons entre son nuage électronique et le second atome de molybdène insaturé de la cavité. Toutefois, les interactions répulsives entre le cycle aromatique et les atomes de soufre de la plaquette, notés S(2) en figure 8b, confèrent au premier modèle (Figure 8a) une stabilité légèrement supérieure [5].



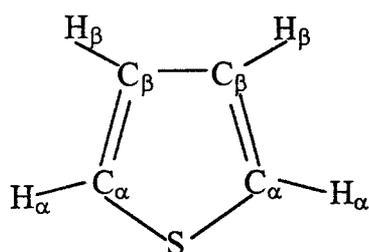
**Figure 8** : Géométrie optimisée en mécanique moléculaire du modèle Mo<sub>27</sub>S<sub>52</sub> et le thiophène [5]

- a) Thiophène ponté entre deux atomes de molybdène
- b) Thiophène lié à un seul atome de molybdène

Afin d'étudier les interactions entre le thiophène et le catalyseur, nous présentons plusieurs modèles admettant chacun une symétrie Cs. Ils caractérisent différentes possibilités d'adsorption du thiophène, dont la structure a été préalablement optimisée, sur l'arête de la plaquette qui présente une double lacune en atomes de soufre.

### III-1a) La structure du thiophène

La structure plane du thiophène déterminée expérimentalement par des analyses spectroscopiques micro-ondes [37] est présentée en figure 9.



	Expérimental [37]	DFT (NL-P)
Longueurs des liaisons (Å)		
C <sub>α</sub> -S	1.714	1.725
C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	1.370	1.362
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.424	1.410
Angles des liaisons (degré)		
C <sub>α</sub> -S-C <sub>α</sub>	92.2	91.4
S-C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	111.5	111.4
C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	112.5	112.9

**Figure 9** : Structure expérimentale [37] et calculée de la molécule de thiophène

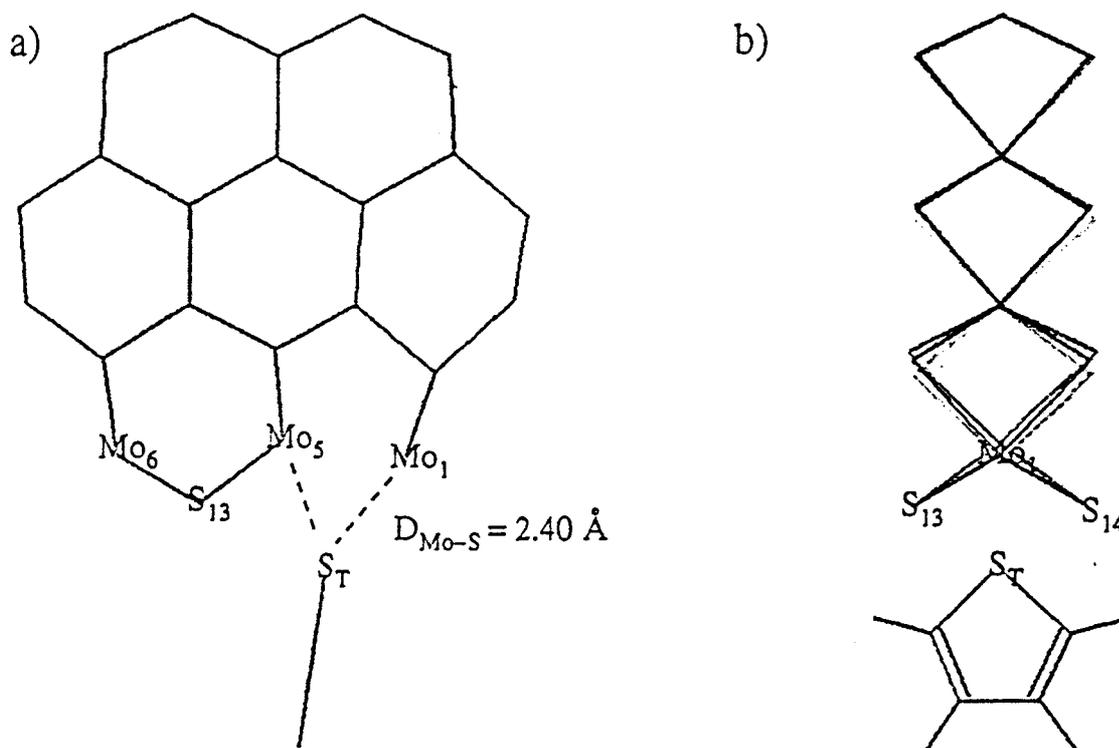
Les valeurs des longueurs et des angles de liaison obtenues après relaxation de la structure plane du thiophène au moyen de la DFT utilisant la base double-zêta polarisée (DZP) peuvent alors être comparées à la géométrie expérimentale de cette molécule (Figure 9) ; l'écart maximal de 1% est observé entre la longueur expérimentale et calculée de la simple liaison C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> et un écart inférieur à 1% est obtenu lors de la représentation des angles de liaison.

L'énergie calculée des liaisons du thiophène dans l'approximation LDA [25, 26] est évaluée à -56.969 eV et l'énergie post-SCF (NL-P) de ces liaisons, incluant la contribution d'échange et de corrélation [27, 28] est de -52.552 eV. Ces énergies serviront de référence lors

de notre étude des interactions entre la molécule de thiophène et la phase active du catalyseur d'hydrotraitement modélisée par la structure relaxée de  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ .

### III-1b) Interaction entre $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et l'atome de soufre du thiophène

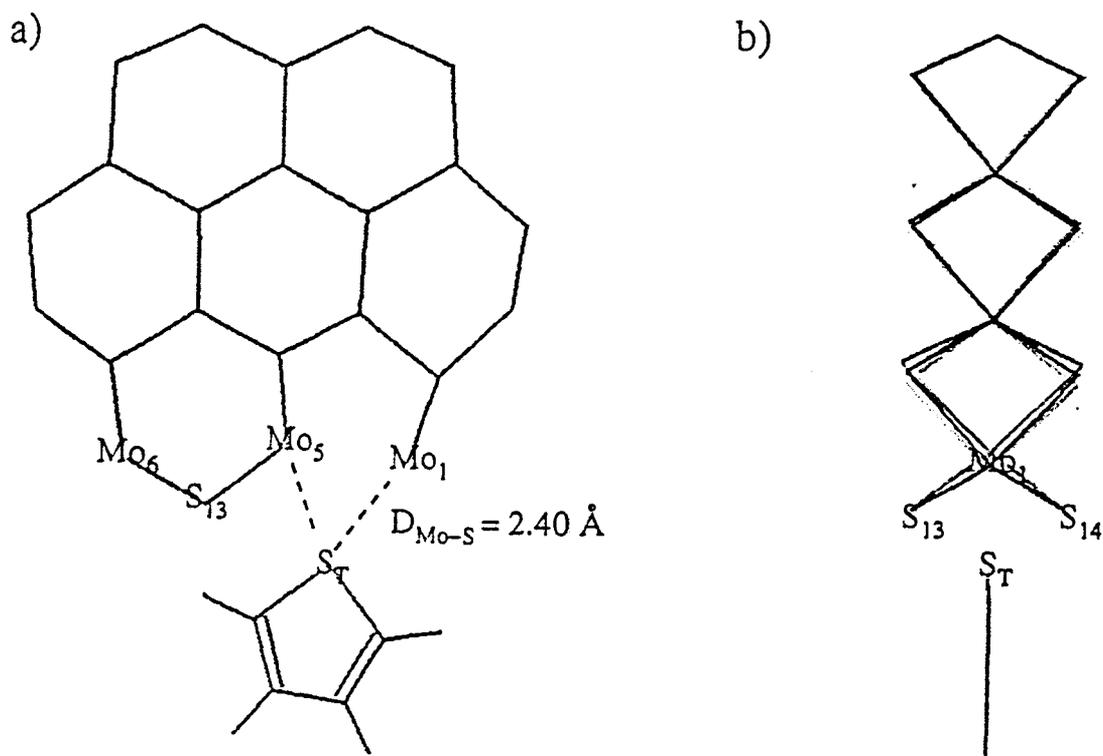
Dans le but d'étudier les interactions entre la molécule de thiophène orientée perpendiculairement à l'arête d'un feuillet de  $\text{MoS}_2$  et présentant son atome de soufre vers la double lacune créée en bordure de cette plaquette, nous avons d'abord choisi de modéliser au moyen de la DFT la configuration préservant la symétrie  $C_s$  du modèle (Figure 10).



**Figure 10 :** Cycle aromatique perpendiculaire à l'arête et au plan de base du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$   
a) Projection perpendiculairement au plan de base  
b) Projection parallèlement au plan de base et suivant l'arête du feuillet

Dans cette première configuration, la phase active est représentée par la structure préalablement relaxée  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et la structure plane du thiophène est à la fois perpendiculaire à l'arête du feuillet et à son plan de base. La figure 10a est une projection du modèle dans le plan de base du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et la figure 10b est une projection du système parallèlement à ce plan de base et suivant l'arête présentant la cavité.

Par la suite, une autre configuration schématisée en figure 11 a été envisagée. Elle permet également de conserver la symétrie  $C_s$  du modèle tout en maintenant la molécule de thiophène orientée perpendiculairement à l'arête du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ . Toutefois, le cycle aromatique du thiophène est choisi coplanaire au plan médian d'atomes de molybdène de ce feuillet. Les projections du nouveau modèle, similaires aux figures 10a et 10b, sont représentées en figure 11a et figure 11b.

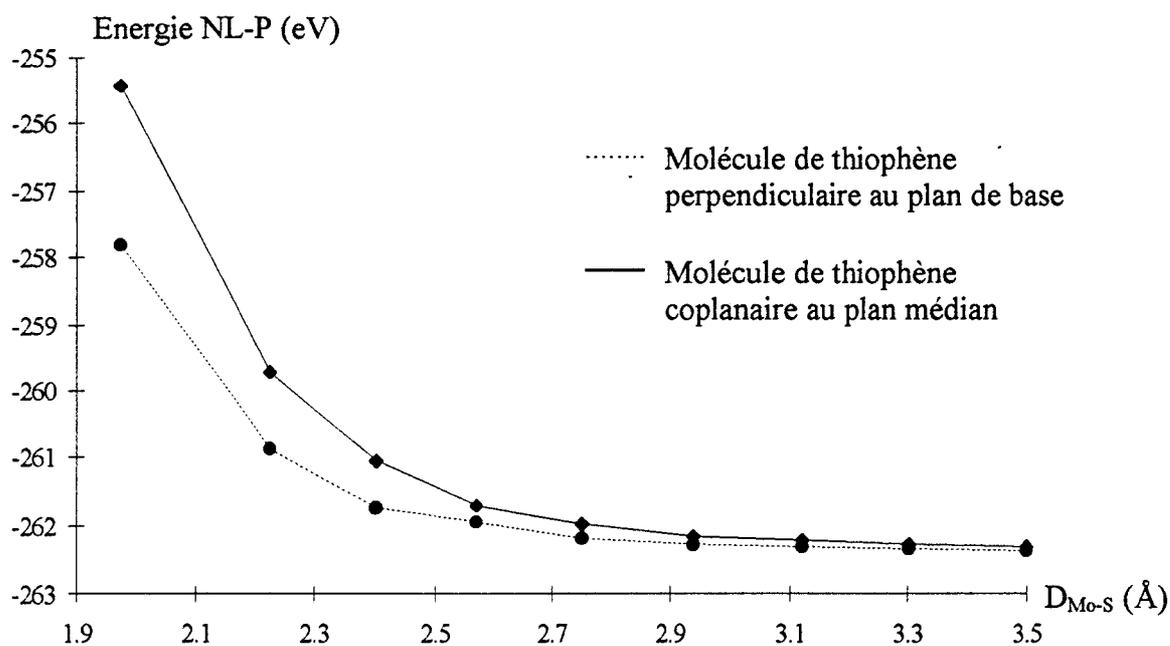


**Figure 11** : Thiophène perpendiculaire à l'arête et coplanaire au plan de base du feuillet  
a) Projection perpendiculairement au plan de base  
b) Projection parallèlement au plan de base et suivant l'arête du feuillet

Dans chacune de ces deux configurations (Figures 10 et 11), l'approche de la molécule de thiophène vers la double lacune est caractérisée par les distances équivalentes  $Mo_1-S_T$  et  $Mo_5-S_T$ , notées par la suite  $D_{Mo-S}$ , où les atomes  $Mo_1$  et  $Mo_5$  correspondent aux atomes de molybdène répartis de part et d'autre de la cavité et  $S_T$  symbolise l'atome de soufre du cycle aromatique.

Quelques calculs préliminaires utilisant la DFT ont été conduits en laissant relaxer la molécule de thiophène tout en considérant les positions des atomes de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$  comme fixes. Quelle que soit l'orientation initiale de la molécule de thiophène par rapport à la cavité en coin du feuillet  $Mo_{12}S_{22}$ , les coordonnées internes de sa structure dans le système relaxé sont restées inchangées, comparées aux coordonnées internes de la molécule isolée. Dans chacune des deux configurations où les distances  $Mo_1-S_T$  et  $Mo_5-S_T$  sont initialement de 2.34 Å, le cycle aromatique non déformé est repoussé de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$  vers des distances  $Mo_1-S_T$  et  $Mo_5-S_T$  de l'ordre de 3 Å, distances  $D_{Mo-S}$  supérieures aux distances  $Mo_1-S_2$  et  $Mo_5-S_2$  de 2.34 Å dans le modèle relaxé  $Mo_{12}S_{23}$  où l'atome de soufre  $S_1$  a été préalablement retiré. Par conséquent, l'adsorption du thiophène dans une cavité créée en coin de l'arête du feuillet ne semble pas stabiliser la molécule et nécessite une étude plus détaillée des deux configurations proposées.

Dans cette étude réalisée de manière itérative, les coordonnées internes du thiophène et du fragment  $Mo_{12}S_{22}$ , pour chacune des deux configurations, sont considérées comme fixes en choisissant la géométrie préalablement optimisée pour les deux entités. L'influence sur l'énergie liante non-locale post-SCF (NL-P) de la distance d'approche du thiophène dans la cavité en fonction de la distance  $D_{Mo-S}$  est alors représentée par les courbes tracées point par point en figure 12 pour les deux modèles schématisés en figures 10 et 11.



**Figure 12 :** Influence de la distance d'approche ( $D_{Mo-S}$ ) du thiophène dans la cavité

Au vu de ces deux courbes, l'approche d'une molécule de thiophène coplanaire au plan médian d'atomes de molybdène est d'autant plus déstabilisante par rapport à l'approche du cycle aromatique perpendiculairement au plan de base du feuillet que la distance  $D_{Mo-S}$  est faible. Cette déstabilisation du cycle aromatique est engendrée par les interactions répulsives existant dans cette configuration entre les atomes  $C_\alpha$  et  $H_\alpha$  du cycle aromatique et les atomes  $Mo_1$ ,  $Mo_5$ ,  $S_{13}$  et  $S_{14}$ . Quel que soit le modèle retenu, l'énergie des liaisons du système décroît avec la distance  $D_{Mo-S}$  jusqu'à -262.360 eV et tend vers la somme (-262.387 eV) des énergies liantes NL-P de chacun des fragments isolés, respectivement -52.552 eV pour le thiophène et -209.835 eV pour le fragment  $Mo_{12}S_{22}$ . La correction BSSE (Basis Set Superposition Error) calculée ultérieurement en considérant la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$  et la molécule de thiophène isolées dans la base globale du système est de l'ordre de 0.107 eV par rapport à la somme des énergies des deux fragments isolés. Par conséquent, la faible valeur de cette correction BSSE n'induit pas de stabilisation complémentaire notable permettant à la molécule de s'adsorber en bordure

du feuillet de MoS<sub>2</sub> par le biais de son atome de soufre ; c'est pourquoi, nous envisageons désormais d'étudier le rôle du cycle aromatique dans ce processus catalytique.

### III-1c) Interaction entre Mo<sub>1,2</sub>S<sub>2,2</sub> et le nuage électronique du noyau aromatique

Après avoir envisagé l'interaction entre l'atome de soufre du thiophène pointant vers la cavité et les atomes de molybdène insaturés répartis de part et d'autre de ce site, l'évaluation de l'énergie des interactions entre les électrons délocalisés du noyau aromatique du thiophène avec l'atome de molybdène situé sur une arête et en coin de la plaquette est réalisée à l'aide de la configuration schématisée en figure 13. Une molécule de thiophène perpendiculaire au plan de base et parallèle à la liaison métallique Mo<sub>1</sub>-Mo<sub>5</sub> du feuillet présentant la cavité est progressivement écartée de cette arête en fonction de la distance  $\Delta$  entre la droite (Mo<sub>1</sub>Mo<sub>5</sub>) et le plan du cycle aromatique (Figure 13).

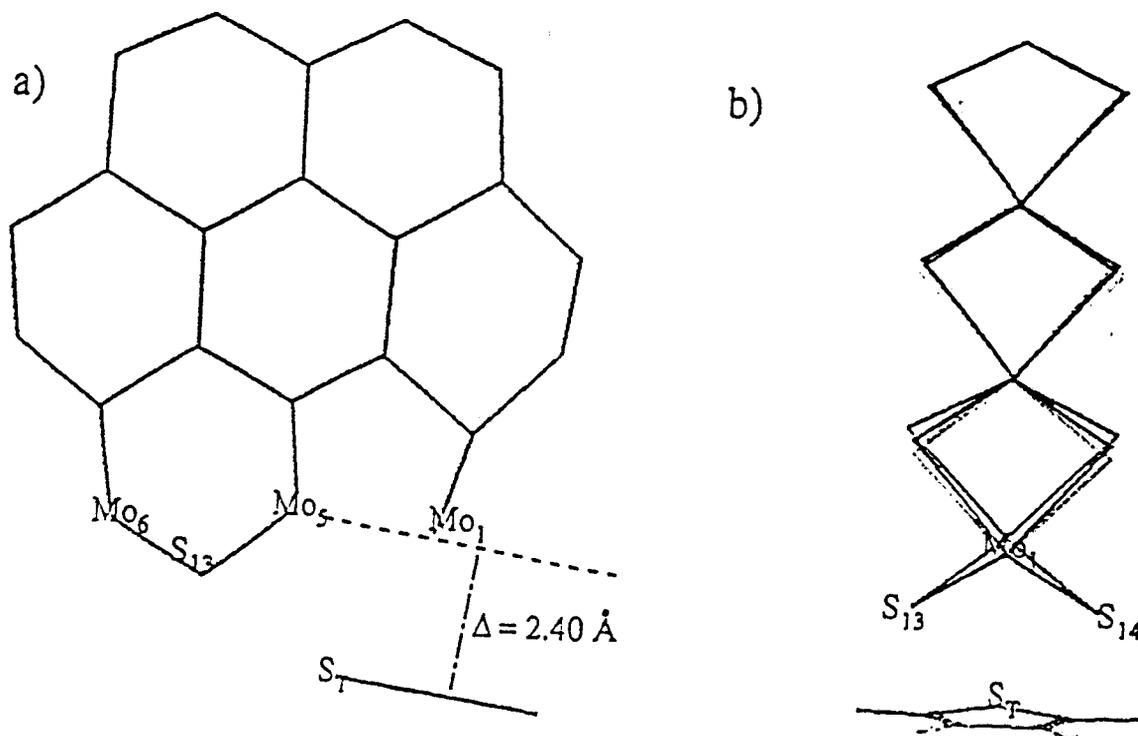
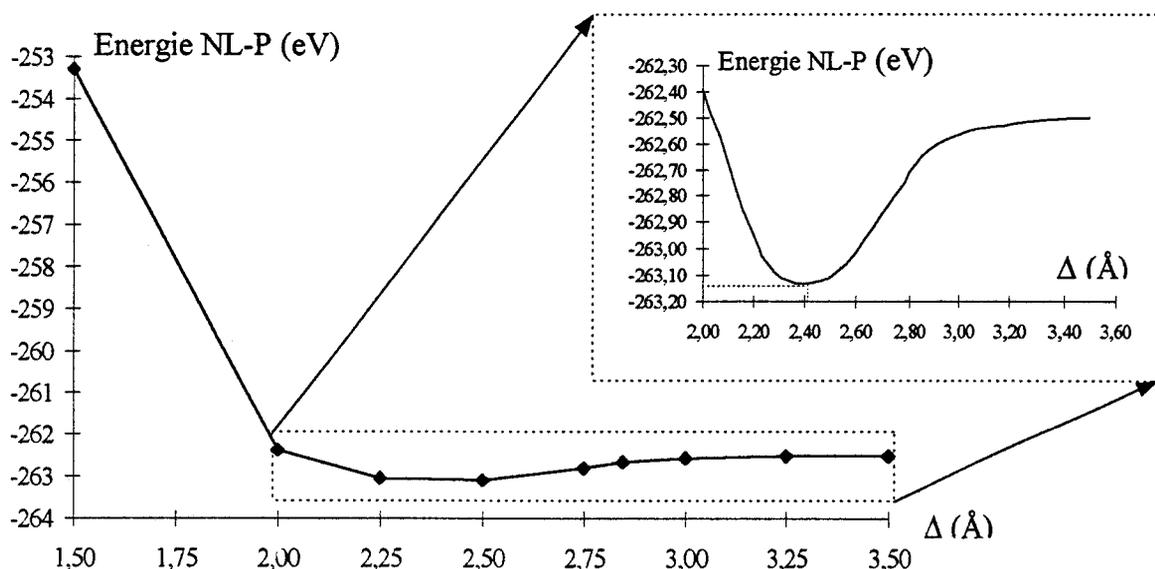


Figure 13 : Thiophène parallèle à l'arête et perpendiculaire au plan de base du feuillet  
 a) Projection perpendiculairement au plan de base  
 b) Projection parallèlement au plan de base et perpendiculaire à l'arête du feuillet

Dans cette configuration, l'atome de soufre  $S_T$  du thiophène est équidistant des atomes de molybdène  $Mo_1$  et  $Mo_5$  de la cavité et le cycle aromatique est proche de l'atome de molybdène le plus insaturé :  $Mo_1$ . La figure 13a est une projection de ce modèle dans le plan de base du feuillet alors que la figure 13b est une projection parallèle à ce plan et perpendiculaire à l'arête du feuillet.

Comme précédemment, les structures fixes du fragment  $Mo_{12}S_{22}$  et du thiophène correspondent aux structures relaxées au moyen de la DFT des deux entités isolées. L'énergie liante non-locale post-SCF (NL-P) du système est évaluée et tracée point par point pour différentes distances  $\Delta$  (Figure 14). L'énergie décroît brutalement avec la distance  $\Delta$  pour des valeurs inférieures à 2 Å et présente un minimum observé sur la courbe agrandie et lissée pour  $\Delta$  égale à 2.4 Å. Pour une distance  $\Delta$  supérieure à 3 Å, l'énergie se stabilise et correspond sensiblement à la somme des énergies des deux fragments isolés.



**Figure 14 :** Influence énergétique de la distance  $\Delta$  entre la droite ( $Mo_1Mo_5$ ) et le cycle aromatique du thiophène

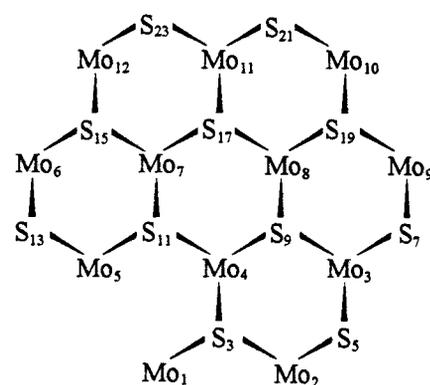
Au minimum d'énergie ( $\Delta = 2.4 \text{ \AA}$ ), la distance  $\text{Mo}_1\text{-S}_T$  équivalente à la distance  $\text{Mo}_5\text{-S}_T$  est de  $2.66 \text{ \AA}$  et dans cette configuration l'énergie (NL-P) des liaisons du système ( $E = -263.125 \text{ eV}$ ) est inférieure à la somme des énergies liantes (NL-P)  $E_1$  et  $E_2$  de chacun des fragments isolés ( $E_1+E_2 = -262.38 \text{ eV}$ ). Par conséquent, la molécule de thiophène est stabilisée par adsorption du cycle aromatique parallèlement à l'arête du feuillet de  $\text{MoS}_2$  présentant une double lacune en atomes de soufre et par interaction du cycle aromatique avec l'atome de molybdène le plus insaturé au coin de la plaquette à une distance de  $\Delta = 2.4 \text{ \AA}$ . Cette énergie de stabilisation ( $E-E_1-E_2$ ) équivalente à  $-0.745 \text{ eV}$ , soit  $-71.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , correspond à l'énergie calculée pour l'adsorption d'une molécule de thiophène sur la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ . Elle est de l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène forte ( $\sim -85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et des énergies d'adsorption du dihydrogène ou du sulfure d'hydrogène sur une surface de  $\text{RuS}_2$ . Ces dernières, évaluées au moyen de calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock périodique [38] sont respectivement de  $-129.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $-146.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'énergie d'adsorption du thiophène sur le catalyseur  $\text{MoS}_2$  est également comparable à l'énergie d'adsorption du méthanol sur un site acide de Brønsted d'un aluminosilicate ; cette dernière calculée au moyen de la DFT par Sinclair et al. [39] est évaluée à  $-70 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### III-1d) Les différentes approches du thiophène et les échanges électroniques

Suite à l'estimation de l'énergie des différentes configurations relatives à l'approche de la molécule de thiophène vers la cavité de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ , les transferts électroniques intramoléculaires et intermoléculaires sont étudiés pour les configurations les plus stables (Tableau 7). Les charges atomiques ponctuelles de Mulliken des atomes caractéristiques des deux fragments isolés,  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et thiophène, sont notées dans la première colonne. Les deux colonnes suivantes regroupent respectivement les charges des modèles présentés en figures 10

et 11 où l'atome de soufre  $S_T$  du thiophène pointe vers la cavité de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$  à la distance  $D_{Mo-S}$  de 3.5 Å qui correspond à la configuration la plus stable ; dans ces deux modèles, le cycle aromatique est perpendiculaire à l'arête et respectivement perpendiculaire et parallèle au plan de base du feuillet. Quant à la dernière colonne du tableau, elle énumère les charges atomiques ponctuelles du modèle présenté en figure 13 où le cycle aromatique de la molécule de thiophène est adsorbée parallèlement à l'arête du feuillet  $Mo_{12}S_{22}$  à une distance  $\Delta$  de 2.4 Å.

	$Mo_{12}S_{22}$ et thiophène isolés	$Mo_{12}S_{22}$ et thiophène Figure 10	$Mo_{12}S_{22}$ et thiophène Figure 11	$Mo_{12}S_{22}$ et thiophène Figure 13
<b>Catalyseur</b>				
Mo <sub>1</sub>	0.395	0.396	0.410	0.632
Mo <sub>2</sub>	0.633	0.621	0.615	0.610
Mo <sub>3</sub>	0.474	0.465	0.472	0.471
Mo <sub>4</sub>	0.338	0.380	0.378	0.344
Mo <sub>5</sub>	0.653	0.543	0.562	0.543
Mo <sub>6</sub>	0.609	0.598	0.620	0.609
Mo <sub>7</sub>	0.531	0.515	0.518	0.534
Mo <sub>8</sub>	0.595	0.592	0.591	0.595
Mo <sub>9</sub>	0.609	0.604	0.601	0.599
Mo <sub>10</sub>	0.607	0.604	0.601	0.598
Mo <sub>11</sub>	0.507	0.506	0.511	0.510
Mo <sub>12</sub>	0.597	0.596	0.592	0.590
S <sub>13</sub>	-0.385	-0.381	-0.387	-0.419
S <sub>3</sub>	-0.348	-0.346	-0.346	-0.357
S <sub>11</sub>	-0.222	-0.220	-0.221	-0.220
<b>Thiophène</b>				
S <sub>T</sub>	-0.116	0.052	0.022	-0.010
C <sub>α</sub>	-0.015	-0.090	-0.086	-0.087
C <sub>β</sub>	0.016	-0.039	-0.024	-0.072
H <sub>α</sub>	0.059	0.098	0.089	0.114
H <sub>β</sub>	0.001	0.052	0.058	0.072



**Tableau 7 :** Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken pour les différentes configurations présentées en figures 10, 11 et 13.

*Remarque :* L'approximation des charges atomiques à  $\pm 10^{-3}$  (e) induit une très faible erreur sur la charge globale portée par les modèles isolés ; néanmoins, leur électroneutralité a été respectée dans l'ensemble des calculs.

Quelle que soit la configuration envisagée (Figures 10, 11 et 13) le transfert électronique intermoléculaire est faible car la charge globale du thiophène, nulle pour la molécule isolée, n'est que faiblement modifiée par les interactions entre la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et la molécule adsorbée. Par contre, les répartitions électroniques intramoléculaires diffèrent notablement entre les configurations équivalentes présentées en figures 10 et 11, où la molécule de thiophène pointe son atome de soufre vers la cavité et est perpendiculaire à l'arête du feuillet, et la configuration présentée en figure 13 où la molécule de thiophène est adsorbée parallèlement à l'arête de la plaquette. Dans cette dernière configuration, les perturbations électroniques sont observées non seulement au niveau des atomes  $\text{S}_T$  et  $\text{Mo}_5$  mais la charge des atomes constituant l'arête du feuillet tels que  $\text{Mo}_1$ ,  $\text{S}_{13}$  et  $\text{S}_{14}$  est aussi modifiée. De ce fait, le minimum d'énergie observé pour une molécule de thiophène parallèle à l'arête du feuillet et distante de 2.40 Å de l'atome  $\text{Mo}_1$  peut être attribué à ce transfert de charge important, induit par une adsorption parallèle du thiophène sur l'arête du feuillet. Ce mode d'adsorption permet en l'occurrence de modifier le caractère métallique de l'interaction  $\text{Mo}_1\text{-Mo}_5$  et de conserver la polarité des liaisons  $\text{C}_\alpha\text{-S}_T$  par rapport à la molécule de thiophène isolée, polarité qui est inversée dans les configurations présentant une molécule de thiophène perpendiculaire à l'arête de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ . Par conséquent, ces transferts électroniques intramoléculaires engendrés par l'adsorption du thiophène sur la phase active doivent avoir une incidence importante sur le mécanisme réactionnel d'hydrodésulfuration correspondant à la rupture des liaisons  $\text{C}_\alpha\text{-S}_T$  dans les conditions de température et pression imposées lors du processus d'HDS.

### III-1e) Adsorption du thiophène

Suite à ces différentes investigations, où l'énergie des liaisons du système est reportée en fonction des distances  $D_{\text{Mo-S}}$  et  $\Delta$ , la molécule de thiophène adsorbée parallèlement à l'arête du feuillet qui possède une double lacune en atomes de soufre, à une distance  $\Delta$  égale à 2.4 Å, correspond à un minimum d'énergie alors qu'une molécule de thiophène pointant son atome de soufre vers la cavité n'est pas stabilisée par adsorption. Par ailleurs, les essais préliminaires autorisant la relaxation simultanée des coordonnées internes de la molécule de thiophène et de sa position par rapport à la phase active ont montré le maintien de la structure interne du cycle aromatique quelle que soit la configuration envisagée. De ce fait, la présente étude réfute certaines hypothèses émises [5] concernant l'adsorption du thiophène par le biais de son atome de soufre dans une double lacune. Un gain d'énergie, de l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène forte, a été observé pour une adsorption du thiophène parallèlement à l'arête de la plaquette de  $\text{MoS}_2$ , configuration pour laquelle l'interaction de type métallique  $\text{Mo}_1\text{-Mo}_5$  est fortement perturbée par le noyau aromatique du thiophène. Néanmoins comme les coordonnées internes de la molécule de thiophène ne sont pas fondamentalement modifiées par adsorption sur la phase active  $\text{MoS}_2$  on peut accorder un rôle important aux espèces potentiellement réactives issues du mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  utilisé dans les réacteurs d'HDS. C'est pourquoi, nous envisageons désormais d'étudier les éventuelles interactions entre la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et la molécule de dihydrogène.

### **III-2) Les interactions entre $\text{MoS}_2$ et la molécule de dihydrogène**

L'aptitude des sulfures de métaux de transition, supportés ou non, à dissocier la molécule de dihydrogène a été étudiée par différents groupes de recherche [38, 40-42].

Cependant, une incertitude subsiste quant à la nature des espèces formées : l'espèce  $H^{\cdot}$  issue de la scission homolytique de  $H_2$  ou les ions  $H^+$  et  $H^-$  obtenus par dissociation hétérolytique. Dans les zéolithes, les résultats de Roland et al. [43] utilisant le principe de l'effet Hall ont démontré la présence de charges, accordant ainsi une plus grande probabilité à la seconde hypothèse. Cette présence hypothétique de protons  $H^+$  et d'hydrures  $H^-$  a permis à Stumbo et al. [44] de proposer un mécanisme d'hydrocraquage du diphenylméthane catalysé par un sulfure à base de molybdène supporté par la silice. La présence d'ions  $H^+$  et  $H^-$  générés par une dissociation hétérolytique de  $H_2$  a également pu être déduite de l'interprétation des analyses utilisant les techniques de caractérisation de surface telles que TPR (Temperature-Programmed Reduction), TPS (Temperature-Programmed Desorption) ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [45]. Par ailleurs, dans le but d'établir un lien entre la structure électronique et la réactivité des atomes de molybdène, des calculs utilisant la DFT ont été réalisés par Martinez et al. [46] sur les états électroniques d'entités  $MoL_2$  où  $L_2$  est une molécule homonucléaire diatomique telle que  $H_2$ ,  $N_2$  ou  $O_2$ .

Suite à ces divers travaux concernant la dissociation du dihydrogène par des cristallites contenant des sulfures de métaux de transition, nous envisageons d'étudier le rôle de la phase  $MoS_2$  active en HDS dans l'éventuelle dissociation de la molécule  $H_2$ . Différentes configurations sont alors construites en substituant le thiophène dans les précédents modèles par le dihydrogène.

### II-2a) La molécule isolée de dihydrogène

La longueur de la liaison H-H de 0.767 Å, obtenue après relaxation de la structure de la molécule  $H_2$  au moyen de la DFT utilisant la base double-zêta polarisée (DZP), est en bon accord avec la valeur expérimentale de 0.74 Å [47]. L'énergie de la liaison H-H dans

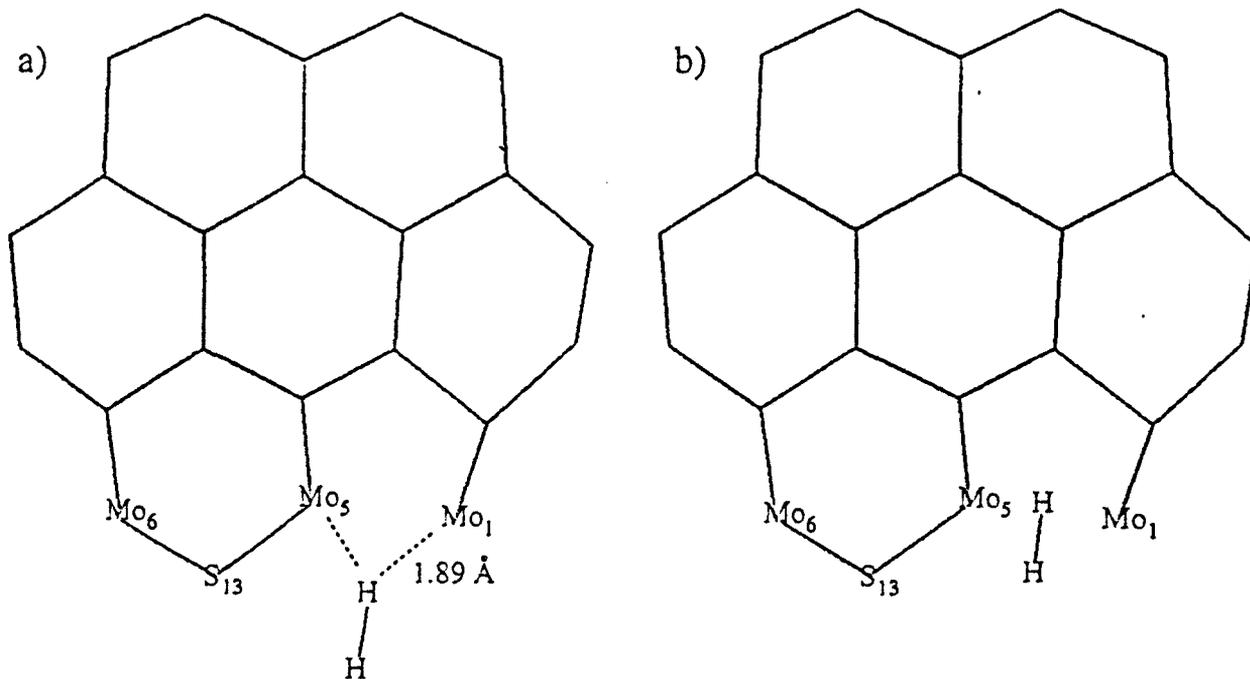
l'approximation LDA [25, 26] est évaluée à -6.691 eV, soit -645.0 kJ mol<sup>-1</sup>, et l'énergie post-SCF NL-P de cette liaison, incluant la contribution non-locale d'échange et de corrélation [27, 28] est de -6.728 eV, soit -648.5 kJ mol<sup>-1</sup>. Ces énergies serviront de référence lors de l'étude des interactions entre H<sub>2</sub> et la phase active du catalyseur modélisée par Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>. Par ailleurs, la symétrie de cette molécule diatomique homonucléaire lui impose un moment dipolaire nul ; en l'occurrence, les charges ponctuelles de Mulliken sont nulles pour chacun des deux atomes d'hydrogène de la molécule isolée.

### III-2b) Molécule de dihydrogène perpendiculaire à l'arête du feuillet

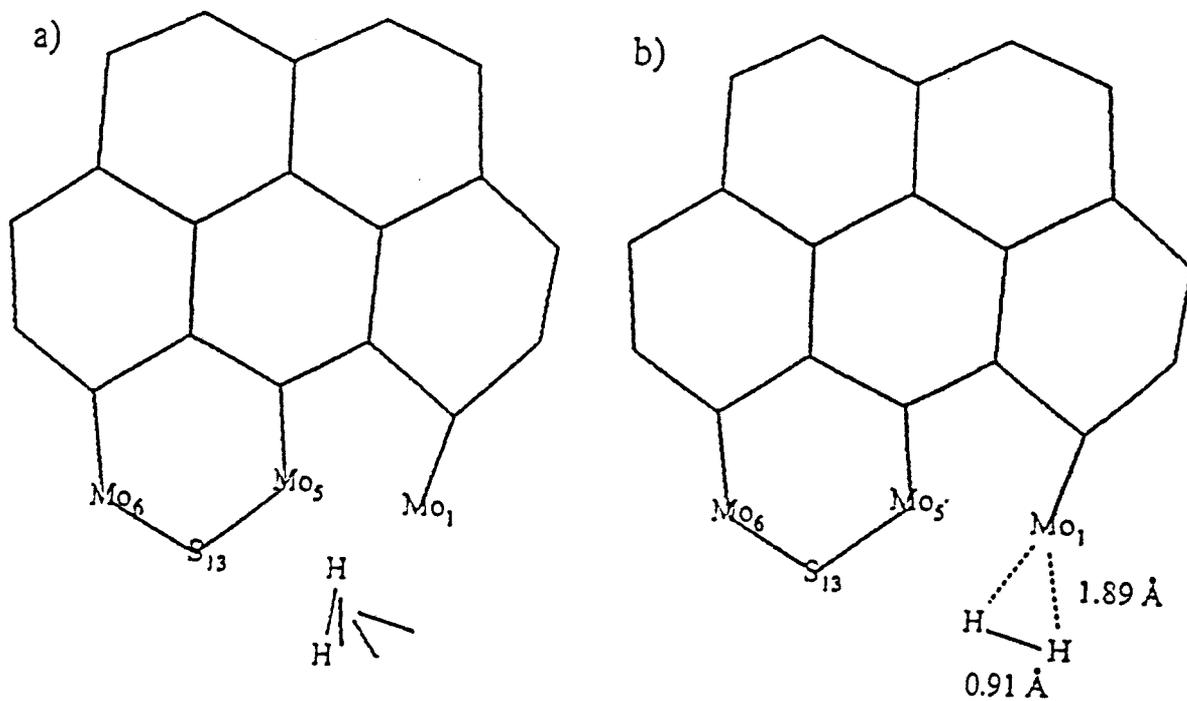
Dans le but d'étudier une éventuelle dissociation du dihydrogène adsorbé sur une arête du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>, nous avons choisi de modéliser deux configurations où la molécule H<sub>2</sub> est perpendiculaire à l'interaction de type métallique Mo<sub>1</sub>-Mo<sub>5</sub> observée après optimisation du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>. Dans la première configuration (Figure 15a), les atomes d'hydrogène sont équidistants des atomes Mo<sub>1</sub> et Mo<sub>5</sub> et respectivement espacés de 1.89 Å et 2.55 Å ; la distance Mo-H de 1.89 Å est issue de différents essais préliminaires autorisant la relaxation de H<sub>2</sub> dans la cavité du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>. Dans la seconde (Figure 15b), un atome d'hydrogène est placé au milieu du segment [Mo<sub>1</sub>Mo<sub>5</sub>].

Quelle que soit la configuration retenue, le feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub> dont la structure a été préalablement relaxée est considéré en position fixe, la molécule H<sub>2</sub> est laissée libre de tout mouvement dans le plan médian composé d'atomes de molybdène afin de préserver la symétrie Cs du modèle et la liaison H-H est également relaxée.

Durant la relaxation de la géométrie du premier modèle (Figure 15a), la molécule de dihydrogène s'oriente et se déforme de manière progressive (Figure 16) pour parvenir à une structure relaxée de plus faible énergie .



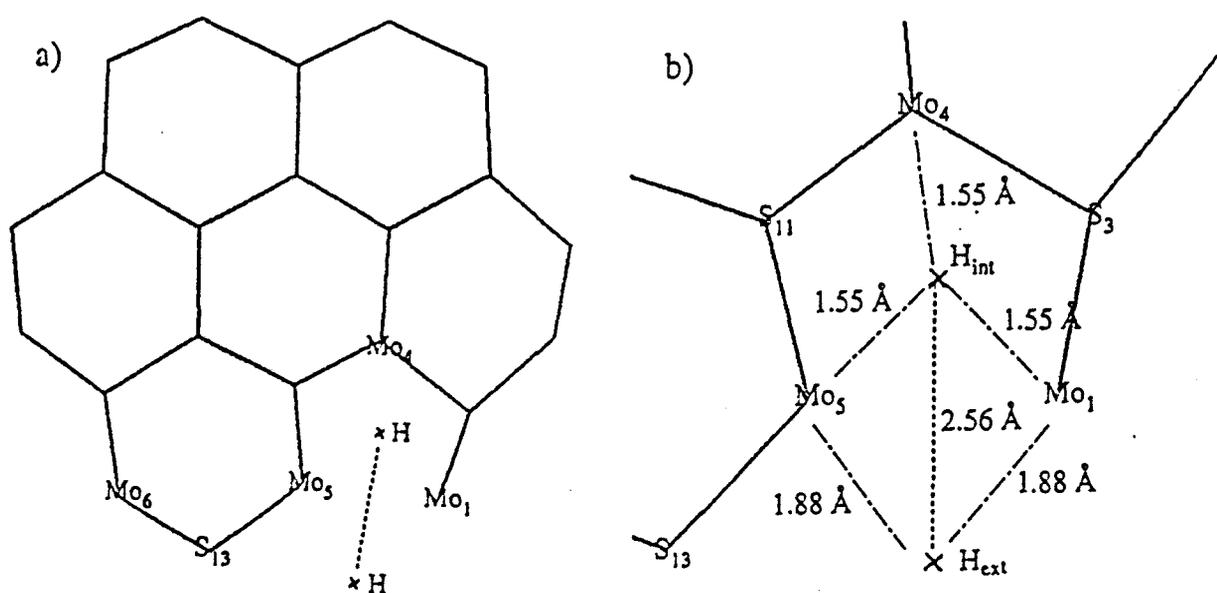
**Figure 15 :** Adsorption de  $H_2$  perpendiculairement à l'arête de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$   
 a) molécule de dihydrogène externe à la lacune  
 b) un des atomes d'hydrogène est placé au milieu du segment  $[Mo_1Mo_5]$ .



**Figure 16 :** Différentes positions (a) et position finale (b) de la molécule de dihydrogène lors de sa relaxation en DFT à partir du modèle présenté en figure 15a

Dans cette configuration optimisée, la molécule  $H_2$  est quasi parallèle à  $(Mo_1Mo_5)$  et les atomes d'hydrogène sont équidistants de l'atome de molybdène insaturé  $Mo_1$  avec une distance  $Mo_1-H$  de 1.89 Å, distance ayant contribué au choix préalable du modèle présenté en figure 15a. Cette distance  $Mo_1-H$  calculée est supérieure à la longueur de la liaison Mo-H égale à 1.72 Å dans le fragment  $MoH_2$  [46]. La liaison H-H est quant à elle étirée de 0.767 Å à 0.909 Å mais très différente de la distance 2.73 Å entre atomes d'hydrogène de l'entité  $MoH_2$  modélisée par Martinez et al. [46]. Par conséquent, le dihydrogène est perturbé par la présence de l'atome  $Mo_1$ , atome sur lequel la molécule est adsorbée, mais en aucun cas la liaison H-H n'est rompue pour donner lieu à d'éventuelles liaisons Mo-H en bordure de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$ . Dans cette configuration optimisée après 28 itérations géométriques (Figure 16), l'énergie liante NL-P du système est de -217.093 eV, énergie inférieure à la somme (-216.563 eV) des énergies liantes NL-P des modèles relaxés et isolés des fragments  $Mo_{12}S_{22}$  et  $H_2$ , respectivement de -209.835 eV et -6.728 eV. Par conséquent, la molécule de dihydrogène dont la géométrie a été modifiée par une élancement de la liaison H-H est stabilisée par adsorption sur l'atome de molybdène  $Mo_1$  partiellement insaturé en coin de la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$ . Cette énergie d'adsorption de -0.53 eV, soit -51 kJ mol<sup>-1</sup>, est cependant supérieure à l'énergie d'adsorption du dihydrogène sur une surface de  $RuS_2$ , évaluée à -129.6 kJ mol<sup>-1</sup> par des calculs ab initio au niveau Hartree-Fock périodique [38]. Cette stabilité plus importante d'une molécule  $H_2$  adsorbée sur une surface de  $RuS_2$  par rapport à une molécule  $H_2$  adsorbée sur la plaquette  $Mo_{12}S_{22}$  peut être corrélée à l'activité supérieure en HDS des métaux de transition des seconde et troisième lignes du tableau périodique (Ru, Os, Rh, Ir...). Un calcul ultérieur de l'énergie des fragments  $Mo_{12}S_{22}$  et  $H_2$  dans la base globale du système permet de confirmer la faible correction BSSE omise précédemment, évaluée à 0.049 eV par rapport à la somme des énergies des fragments isolés.

Contrairement au cas précédent, l'optimisation de la géométrie du dihydrogène placé sur la médiatrice du segment  $[Mo_1Mo_3]$  et dont l'un des atomes est confondu avec le milieu du segment (Figure 15b), conduit à une rupture de la liaison H-H. En effet, après 20 itérations géométriques, le système a atteint une position d'équilibre (Figure 17a) où l'un des atomes d'hydrogène ( $H_{int}$ ) est placé au centre du triangle  $Mo_1Mo_4Mo_5$  (Figure 17b) à égale distance de chaque atome de molybdène (1.55 Å) et le second atome d'hydrogène ( $H_{ext}$ ) est équidistant des atomes de molybdène  $Mo_1$  et  $Mo_5$  (1.88 Å). Dans cette configuration, la distance de 2.56 Å entre les atomes d'hydrogène n'est plus comparable à la distance H-H de 0.77 Å dans l'état fondamental de la molécule ; la relaxation du modèle présenté en figure 15b conduit donc à une scission de la molécule de dihydrogène.



**Figure 17 :** (a) Position finale de la molécule de dihydrogène lors de sa relaxation au moyen de la DFT à partir du modèle présenté en figure 15b.  
(b) Agrandissement de la cavité présentée en figure 17a

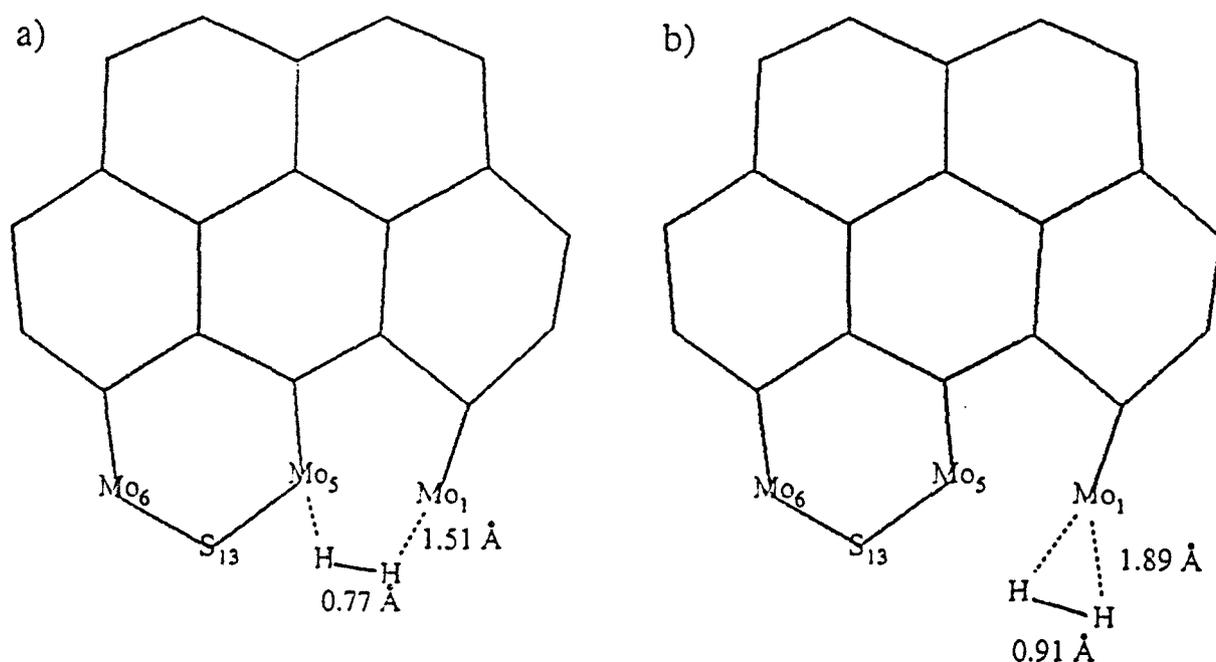
Bien que le système présente une position d'équilibre, le calcul des valeurs propres de la matrice Hessienne permettrait d'apprécier la stabilité de cette position d'équilibre ; toutefois, ce calcul n'est pas envisageable avec les moyens informatiques disponibles. Dans cette position d'équilibre, l'ensemble des liaisons du système possède une énergie non-locale post-SCF (NL-P) de -214.186 eV ; cette configuration optimisée (Figure 17a) est donc moins stable que la précédente (Figure 16b) où la molécule H<sub>2</sub> est adsorbée par l'atome de molybdène insaturé Mo<sub>1</sub> et de surcroît moins stable que les deux fragments Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub> et H<sub>2</sub> isolés. Cette dissociation du dihydrogène dans la cavité du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub> semble résulter des perturbations imposées à l'interaction de type métallique Mo<sub>1</sub>-Mo<sub>5</sub> par le positionnement initial d'un des atomes d'hydrogène au centre du segment [Mo<sub>1</sub>Mo<sub>5</sub>]. Un des atomes d'hydrogène ayant pénétré dans la cavité, la molécule H<sub>2</sub> serait contrainte de se dissocier ; toutefois, l'énergie des liaisons du système présentant une molécule de dihydrogène dissociée est supérieure de 2.377 eV, soit 229.1 kJ mol<sup>-1</sup>, à l'énergie liante des deux fragments isolés. Par conséquent, la dissociation hétérolytique ou homolytique de H<sub>2</sub> dans la cavité du feuillet, considérée comme site actif en HDS, ne pourrait constituer qu'une étape intermédiaire dans le mécanisme d'HDS.

L'étude relative à l'adsorption d'une molécule de thiophène a montré une incidence de son orientation initiale par rapport à l'arête du feuillet de MoS<sub>2</sub> sur l'énergie finale des liaisons du système ; aussi l'adsorption d'une molécule de dihydrogène parallèlement à l'arête du feuillet est-elle désormais envisagée.

### III-2c) Molécule de dihydrogène parallèle à l'arête du feuillet

Dans la configuration présentée en figure 18a, la molécule H<sub>2</sub> est orientée parallèlement au segment [Mo<sub>1</sub>Mo<sub>5</sub>] et chaque atome d'hydrogène est distant de 1.51 Å d'un des atomes de molybdène Mo<sub>1</sub> ou Mo<sub>5</sub> répartis de part et d'autre de la cavité.

Après 26 itérations de la géométrie du système, n'autorisant qu'un mouvement de H<sub>2</sub> dans le plan médian du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>, la configuration optimisée (Figure 18b) correspond au modèle relaxé de la figure 16b. L'énergie des liaisons du système est de -217.094 eV, la liaison H-H est également étirée de 0.767 Å à 0.907 Å et chaque atome d'hydrogène est équidistant de l'atome de molybdène Mo<sub>1</sub> (1.89 Å). Par conséquent, quelle que soit la position initiale du dihydrogène en bordure du feuillet et extérieur à l'interaction Mo<sub>1</sub>-Mo<sub>5</sub>, la configuration de plus faible énergie correspond au même type d'adsorption de la molécule de dihydrogène sur l'atome de molybdène insaturé en coin de la plaquette.



**Figure 18 :** Configuration initiale (a) et optimisée (b) d'une molécule de dihydrogène adsorbée parallèlement à l'arête du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>

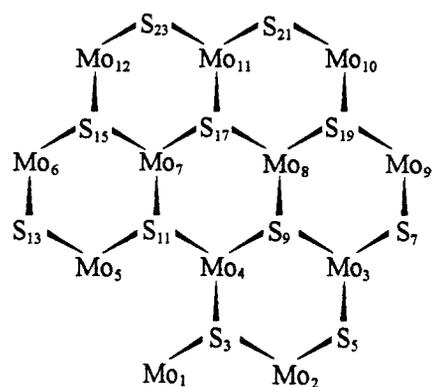
### III-2d) Les différentes approches de H<sub>2</sub> et les échanges électroniques

Suite à cette étude sur l'énergie des différentes configurations relatives à l'adsorption ou la dissociation d'une molécule de dihydrogène dans la cavité du fragment Mo<sub>12</sub>S<sub>22</sub>, les échanges

électroniques intramoléculaires et intermoléculaires ont été étudiés en relevant la charge ponctuelle pour chacun des atomes équivalents des différents modèles (Tableau 8).

Les charges ponctuelles de Mulliken des atomes caractéristiques des deux fragments  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  et  $\text{H}_2$  isolés, dont la géométrie a été préalablement relaxée, sont répertoriées dans la première colonne. Les charges ponctuelles des atomes de la configuration optimisée de  $\text{H}_2$  adsorbé parallèlement au segment  $[\text{Mo}_1\text{Mo}_5]$  (Figure 16b ou Figure 18b) sont relevées dans la seconde colonne du tableau 8. En troisième colonne sont notées les charges atomiques de la configuration relative à la dissociation du dihydrogène dans la cavité du feuillet de  $\text{MoS}_2$ .

	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et $\text{H}_2$ isolés	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et $\text{H}_2$ adsorbé Figures 16 et 18	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ et $\text{H}_2$ dissocié Figure 17
<b>Catalyseur</b>			
Mo <sub>1</sub>	0.395	0.485	0.642
Mo <sub>2</sub>	0.633	0.620	0.622
Mo <sub>3</sub>	0.474	0.471	0.468
Mo <sub>4</sub>	0.338	0.383	0.628
Mo <sub>5</sub>	0.653	0.556	0.848
Mo <sub>6</sub>	0.609	0.612	0.600
Mo <sub>7</sub>	0.531	0.504	0.529
Mo <sub>8</sub>	0.595	0.589	0.589
Mo <sub>9</sub>	0.609	0.608	0.603
Mo <sub>10</sub>	0.607	0.608	0.600
Mo <sub>11</sub>	0.507	0.504	0.510
Mo <sub>12</sub>	0.597	0.601	0.598
S <sub>13</sub>	-0.385	-0.419	-0.354
S <sub>3</sub>	-0.348	-0.358	-0.340
S <sub>11</sub>	-0.222	-0.220	-0.210
<b>Dihydrogène</b>			
H <sub>int</sub>	0	0.016	-0.609
H <sub>ext</sub>	0	-0.076	-0.214



**Tableau 8 :** Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken pour les différentes configurations optimisées et présentées en figures 16, 17 et 18.

Quelle que soit la configuration envisagée modélisant l'adsorption ou la dissociation du dihydrogène respectivement en bordure ou à l'intérieur de la cavité du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ , les

principales variations de charge sont observées au niveau des atomes de cette même cavité et essentiellement sur les atomes de molybdène ( $\text{Mo}_1$ ,  $\text{Mo}_4$  et  $\text{Mo}_5$ ). Ces perturbations restent donc localisées dans le proche environnement de la double lacune en atomes de soufre créée en coin de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ . L'adsorption de  $\text{H}_2$  sur l'atome de molybdène  $\text{Mo}_1$  insaturé induit un faible transfert de charge intermoléculaire alors que la dissociation de  $\text{H}_2$  confère à chaque atome d'hydrogène une charge ponctuelle négative importante avec une grande différence entre l'atome d'hydrogène  $\text{H}_{\text{int}}$  le plus électronégatif piégé dans la cavité et l'atome d'hydrogène  $\text{H}_{\text{ext}}$  externe à la cavité. Cette dissociation induit également une perturbation électronique intramoléculaire importante au niveau de la cavité du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ . Par conséquent, cette cavité en coin de la plaquette apparaît nécessaire à la dissociation du dihydrogène, considérée comme une éventuelle étape intermédiaire dans le processus d'HDS [45], qui conduirait préférentiellement à la formation d'espèces réactives de type hydrure. Ainsi formées, ces entités  $\text{H}^-$  pourraient alors réagir avec les molécules de thiophène présente dans le milieu réactionnel.

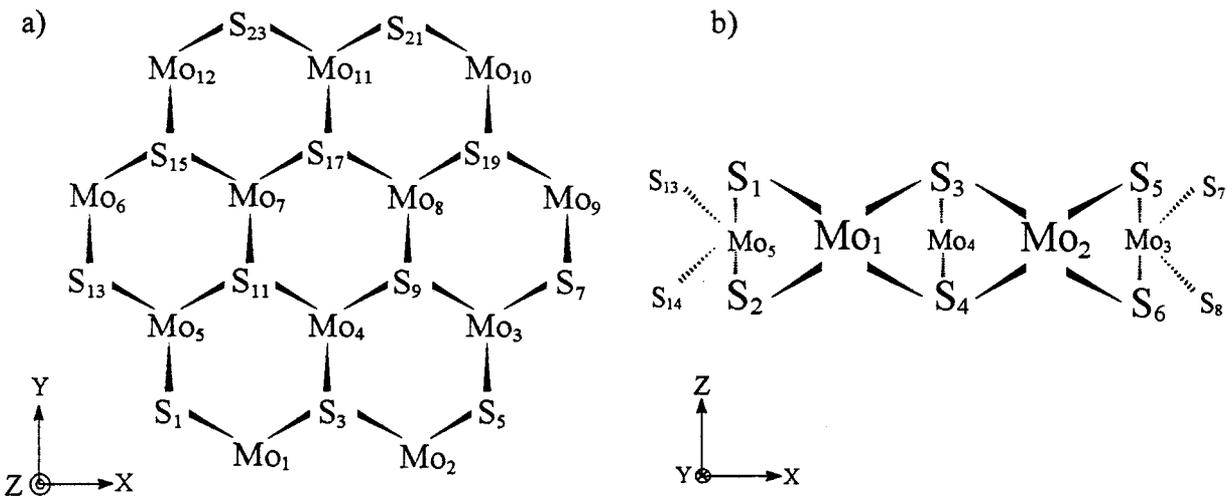
#### IV) RÔLE DU PROMOTEUR Co SUR L'ACTIVITÉ DE MoS<sub>2</sub>

La phase active MoS<sub>2</sub> est généralement associée à un promoteur tel que le cobalt afin d'accroître les performances du catalyseur d'hydrotraitement. Cependant, le rôle du promoteur ajouté à la solution d'heptamolybdate lors de la synthèse du précurseur oxyde demeure encore inexplicé. Durant les 25 dernières années, de nombreux modèles de phase active ont tenté d'expliquer la synergie entre les métaux de transition des groupes VI et VIII du tableau périodique. Le modèle de "pseudo-intercalation" [1, 48-50], le plus ancien, propose une décoration des arêtes de la structure lamellaire de MoS<sub>2</sub> par des entités à base de cobalt. Une autre proposition est le modèle de "synergie de contact" [51-58] qui envisage une coopération entre les phases sulfures distinctes. Le modèle de phase mixte "CoMoS" est le plus récent [59-63] ; il est similaire au modèle de "pseudo-intercalation" avec une dispersion atomique du cobalt sur les arêtes des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Les analyses spectroscopiques EXAFS [64-69] ont permis de localiser les atomes de cobalt dans le plan médian des atomes de molybdène mais non dans la position parfaite d'un atome de molybdène.

Dans la présente étude et en dépit des analyses spectroscopiques EXAFS, un atome de molybdène du feuillet Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, caractéristique de la structure massique du sulfure de molybdène, est idéalement substitué par un atome de cobalt. Les différents atomes de molybdène symétriquement équivalents du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> sont substitués tour à tour et la géométrie du modèle CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> est relaxée au moyen de la DFT. Par la suite, trois atomes de molybdène équivalents sont simultanément substitués par des atomes de cobalt afin d'observer, en fonction des résultats de modélisation, les caractéristiques du modèle Co<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>S<sub>24</sub> dont la proportion atomique  $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}\right)$  de 0.25 est proche du rapport optimal de 0.28 évalué expérimentalement par des tests catalytiques en hydrodésulfuration [70].

#### IV-1) Les différentes substitutions en atome de molybdène

Dans la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  (Figure 19) utilisée jusqu'à présent comme référence dans tous les calculs et représentative de la structure massique du sulfure de molybdène, trois catégories d'atomes de soufre équivalents par des opérations de symétrie ont été précédemment inventoriées lors de la création d'une unique lacune en atome de soufre : les atomes équivalents à  $\text{S}_9$ ,  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_1$  sont respectivement regroupés sous la dénomination  $\text{S}_{(3)\text{int}}$ ,  $\text{S}_{(3)\text{ext}}$  et  $\text{S}_{(2)}$ .



**Figure 19 :** Les différents atomes symétriquement équivalents dans  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

a) Projection dans le plan  $xOy$

b) Projection partielle dans le plan  $xOz$

De manière analogue, trois catégories d'atomes de molybdène existent dans ce modèle : les atomes  $\text{Mo}_{(6)\text{int}}$ ,  $\text{Mo}_{(6)\text{ext}}$  et  $\text{Mo}_{(4)}$  correspondant respectivement à  $\text{Mo}_4$ ,  $\text{Mo}_5$  et  $\text{Mo}_1$ .

Afin d'étudier la position la plus favorable d'un atome de cobalt au sein de ce modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ , un unique atome de molybdène de chacune des trois catégories répertoriées ci-dessus est substitué par un atome de cobalt. Tour à tour, les atomes de molybdène  $\text{Mo}_1$ ,  $\text{Mo}_5$  et  $\text{Mo}_4$  sont d'abord remplacés par un atome de cobalt. Par la suite, trois atomes de

molybdène du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  initialement optimisé sont idéalement substitués par trois atomes de cobalt. Pour des raisons de symétrie au sein du modèle et dans le but d'observer l'effet de décoration des arêtes des feuillets, la substitution simultanée des atomes  $\text{Mo}_3$ ,  $\text{Mo}_5$  et  $\text{Mo}_{11}$  est réalisée lors de l'étude du modèle  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ .

#### **IV-2) Influence de la position de l'atome substitué sur l'énergie du système**

Pour chacune des trois configurations  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  où un atome de cobalt a été substitué à un atome de molybdène respectivement de type  $\text{Mo}_1$ ,  $\text{Mo}_4$  et  $\text{Mo}_5$  dans le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  initialement optimisé (Chapitre 4, page 132), l'énergie des liaisons du système est évaluée dans l'approximation LDA [25, 26] suivie d'une correction (NL-P) non-locale post-SCF de type Becke Perdew [27, 28]. Les atomes de molybdène et de cobalt sont définis par la base double-zêta (DZ) disponible dans le programme ADF pour tous les éléments de transition alors que les atomes de soufre sont représentés par la base polarisée DZP. L'énergie de la configuration optimisée et la durée approximative de l'optimisation géométrique sont regroupées dans le tableau 9, en fonction de la nature de l'atome de molybdène substitué. Des problèmes de convergence, dûs à de nombreuses oscillations dans la procédure itérative SCF, ont été rencontrés lors de l'optimisation de la géométrie du modèle  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  où l'atome  $\text{Mo}_1$  est substitué par un atome de cobalt. La différence d'énergie de  $2 \cdot 10^{-1}$  eV entre itérations successives est restée supérieure au critère de convergence imposé à  $2.7 \cdot 10^{-2}$  eV ; c'est pourquoi les résultats relatifs à ce modèle sont notés en italique dans les différents tableaux comparatifs. Ce modèle nécessiterait des calculs complémentaires particulièrement longs en modifiant la symétrie du modèle et les critères de convergence.

Modèle	Nature de la lacune	Energie liante LDA (eV)	Energie liante NL-P (eV)	Temps CPU * (heures)
Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub>	pas de lacune	-251.977	-219.719	référence
CoMo <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	Mo <sub>1</sub>	-236.325	-205.035	202
CoMo <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	Mo <sub>5</sub>	-245.068	-213.937	145
CoMo <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	Mo <sub>4</sub>	-247.128	-215.477	53
Co <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> S <sub>24</sub>	Mo <sub>3</sub> , Mo <sub>5</sub> , Mo <sub>11</sub>	-238.115	-206.962	430

**Tableau 9** : Energies des liaisons du modèle CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> en fonction de la position de l'atome de molybdène substitué

\* Temps CPU relatif au processeur R4400 d'une station de travail Silicon Graphics

Si, par prudence, on exclut de la discussion le modèle CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> avec un atome de cobalt remplaçant de manière idéale l'atome de molybdène Mo<sub>1</sub>, on observe que la substitution de l'atome Mo<sub>4</sub> ou Mo<sub>5</sub> par un atome de cobalt crée des systèmes ayant une différence d'énergie de 1.54 eV, soit 148.4 kJ mol<sup>-1</sup>, au niveau des énergies liantes NL-P. Cet écart est du même ordre de grandeur que la différence observée en fonction de la position au sein du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> de la lacune en atome de soufre de type S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> ou S<sub>11</sub> (Tableau 1, page 163). Par conséquent, la position de la lacune en soufre du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> et la position de l'atome de cobalt dans le modèle CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> ont des incidences similaires sur les différences d'énergie induites. Le fragment CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> déduit de la plaquette Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> par substitution de l'atome de molybdène hexacoordiné Mo<sub>4</sub> par un atome de cobalt est plus stable que le fragment CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> où l'atome de cobalt remplace l'atome de molybdène Mo<sub>5</sub> également hexacoordiné placé à la périphérie de la plaquette. Quant à la substitution de l'atome de molybdène Mo<sub>1</sub> tétracoordiné et localisé en bordure du feuillet, elle semble peu favorable, mais les problèmes de convergence rencontrés pourraient être la cause de cette valeur d'énergie surévaluée. Par conséquent, contrairement à la création d'une lacune en atome de soufre la substitution de manière idéale d'un atome de molybdène par un atome de cobalt au cœur de la plaquette est plus favorable qu'en bordure du feuillet. Ces résultats sont en opposition avec les propositions

relatives à la décoration des plaquettes de  $\text{MoS}_2$  par une phase contenant les atomes de cobalt localisés en bordure du feuillet.

Bien que l'énergie liante NL-P du modèle  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$  soit supérieure à celle du modèle  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  où l'unique atome de molybdène de type  $\text{Mo}_5$  a été remplacé par un atome de cobalt, la substitution d'un seul atome de molybdène nécessite un apport d'énergie de 5.782 eV alors que la substitution de trois atomes de molybdène équivalents nécessite une énergie complémentaire globale de 12.757 eV, soit 4.252 eV par atome de cobalt. De ce fait, la substitution du premier atome de cobalt apparaît plus défavorable que les substitutions suivantes des atomes symétriquement équivalents. Une étude plus détaillée de l'énergie des systèmes en fonction du rapport  $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}\right)$  pourrait permettre de confirmer la proportion optimale de 0.28 évaluée expérimentalement. Cependant, compte tenu de la taille réduite du modèle, seules les valeurs 1/12, 1/6, 1/4 ou 1/3 du rapport  $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}\right)$  peuvent être envisagées ; elles ne fournissent pas alors une approche très précise de l'influence d'un tel rapport atomique sur l'énergie du modèle. De plus, l'étude de tels systèmes nécessite des temps de calcul particulièrement longs, c'est la raison pour laquelle notre investigation a été restreinte aux valeurs 1/12 et 1/4 du rapport  $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}\right)$  respectivement dans les modèles  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  et  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ .

### IV-3) Relaxation de la structure des modèles

En ce qui concerne la structure optimisée au moyen de la DFT du modèle  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  correspondant à la substitution de l'atome de molybdène  $\text{Mo}_4$  localisé au centre de ce modèle, celle-ci est peu différente de la structure optimisée de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ . Par contre, la

plupart des liaisons Mo-S sont affaiblies, donc leurs distances allongées, par la substitution d'un atome de molybdène en position Mo<sub>1</sub> ou Mo<sub>5</sub> par un atome de cobalt. Les longueurs moyennes des différentes liaisons Mo-S ou Co-S sont relevées dans le tableau 10 pour les modèles Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> où l'atome de cobalt remplace respectivement l'atome de molybdène Mo<sub>4</sub>, Mo<sub>1</sub> ou Mo<sub>5</sub> et Co<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>S<sub>24</sub> relatif à la substitution simultanée des atomes Mo<sub>3</sub>, Mo<sub>5</sub> et Mo<sub>11</sub> par des atomes de cobalt. Elles sont comparables aux longueurs de 2.418 Å pour une liaison Mo-S dans MoS<sub>2</sub> et de 2.39 Å ou 2.13 Å pour les liaisons Co-S dans Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [71].

Liaison	Mo <sub>12</sub> S <sub>24</sub>	CoMo <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	CoMo <sub>12</sub> S <sub>24</sub>	CoMo <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	Co <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> S <sub>24</sub>
		Mo <sub>4</sub>	Mo <sub>1</sub>	Mo <sub>5</sub>	Mo <sub>3</sub> , Mo <sub>5</sub> , Mo <sub>11</sub>
Mo <sub>(6)int</sub> - S <sub>(3)int</sub>	2.392	2.390	2.415	2.412	2.408
Mo <sub>(6)int</sub> - S <sub>(3)ext</sub>	2.414	2.435	2.480	2.467	2.491
Mo <sub>(6)ext</sub> - S <sub>(3)int</sub>	2.414	2.419	2.425	2.449	***
Mo <sub>(6)ext</sub> - S <sub>(2)</sub>	2.380	2.396	2.411	2.416	***
Mo <sub>(4)</sub> - S <sub>(3)ext</sub>	2.350	2.361	2.385	2.390	2.432
Mo <sub>(4)</sub> - S <sub>(2)</sub>	2.315	2.326	2.331	2.339	2.236
Co <sub>(6)int</sub> - S <sub>(3)int</sub>	***	2.288	***	***	***
Co <sub>(6)int</sub> - S <sub>(3)ext</sub>	***	2.406	***	***	***
Co <sub>(6)ext</sub> - S <sub>(3)int</sub>	***	***	***	2.356	2.314
Co <sub>(6)ext</sub> - S <sub>(2)</sub>	***	***	***	2.305	2.319
Co <sub>(3)</sub> - S <sub>(3)ext</sub>	***	***	2.215	***	***
Co <sub>(3)</sub> - S <sub>(2)</sub>	***	***	2.202	***	***

**Tableau 10 :** Longueurs moyennes en ångström des différentes liaisons Mo-S et Co-S

La substitution d'un atome de molybdène (Mo<sub>1</sub> ou Mo<sub>5</sub>) en bordure du feuillet par un atome de cobalt a pour effet de déformer notablement la plaquette aux environs de l'atome de cobalt. Par conséquent, si le modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> de taille relativement réduite possède en son centre les caractéristiques du sulfure de molybdène massif, le remplacement d'un atome de molybdène en bordure du feuillet altère sensiblement cette représentativité de la phase active. Cette importante variation des longueurs de liaison Mo-S est également observable après relaxation du modèle Co<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>S<sub>24</sub>. Par conséquent, l'inclusion d'un atome de cobalt en bordure

du feuillet est responsable de la déformation de la plaquette qui induit une augmentation significative de l'énergie des liaisons du système observée pour les différents modèles  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  où l'atome de molybdène substitué est localisé en bordure du feuillet et le modèle  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ . Par ailleurs, cette déformation des plaquettes de sulfure de molybdène contenant des atomes de cobalt amplifierait-elle le caractère labile des atomes de soufre localisés en bordure du modèle ? Une étude complémentaire par retrait successif des atomes de type  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_{11}$  des différents modèles  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  ou  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$  permettrait de confirmer cette hypothèse ; cette étude systématique d'une durée importante n'a pas pu être réalisée dans ce travail.

#### **IV-4) Substitution de Mo par Co et répartition électronique**

Les différentes études concernant la modification de la répartition électronique dans l'ensemble de la structure, induite par une perturbation engendrée soit par une lacune en atome de soufre soit par la création d'une liaison covalente avec le support, ont révélé un effet électronique à très courte distance. En sera-t-il de même dans la présente étude relative à la substitution d'un atome de molybdène du fragment  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  par un atome de cobalt ?

Afin de répondre à cette question, les charges ponctuelles de Mulliken ont été relevées (Tableau 11) pour différentes configurations : la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  optimisée, les trois modèles  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$  où l'atome de cobalt occupe respectivement la position des atomes  $\text{Mo}_4$ ,  $\text{Mo}_1$  et  $\text{Mo}_5$  et la plaquette  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ . Dans chacune de ces configurations, la symétrie  $\text{Cs}$  par rapport au plan médian du feuillet rend l'atome de soufre numéroté  $2n+1$  équivalent à son symétrique noté  $2n+2$ , c'est pourquoi seule la charge des atomes de numérotation impaire est relevée dans le tableau 11.

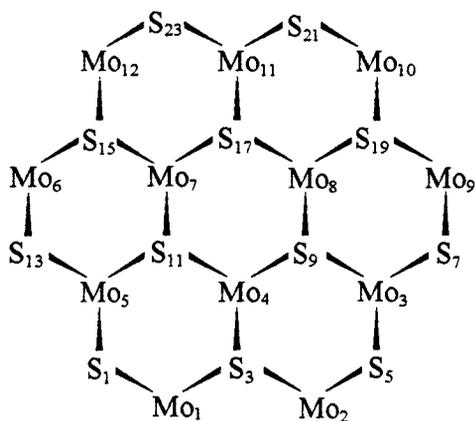


Figure 20 : Rappel de la position des atomes dans le feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

	$\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$	$\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$ Mo <sub>4</sub>	$\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$ Mo <sub>1</sub>	$\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$ Mo <sub>5</sub>	$\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ Mo <sub>3</sub> , Mo <sub>5</sub> , Mo <sub>11</sub>
Mo <sub>1</sub>	0.603	0.543	0.176	0.540	0.582
Mo <sub>2</sub>	0.605	0.538	0.581	0.559	0.577
Mo <sub>3</sub>	0.530	0.467	0.437	0.445	0.228
Mo <sub>4</sub>	0.586	0.495	0.479	0.478	0.448
Mo <sub>5</sub>	0.532	0.467	0.501	0.284	0.225
Mo <sub>6</sub>	0.606	0.577	0.563	0.539	0.581
Mo <sub>7</sub>	0.593	0.488	0.479	0.479	0.442
Mo <sub>8</sub>	0.591	0.485	0.474	0.489	0.447
Mo <sub>9</sub>	0.608	0.581	0.562	0.558	0.579
Mo <sub>10</sub>	0.605	0.581	0.563	0.555	0.583
Mo <sub>11</sub>	0.534	0.516	0.449	0.449	0.223
Mo <sub>12</sub>	0.607	0.577	0.561	0.559	0.578
S <sub>1</sub>	-0.325	-0.314	-0.163	-0.218	-0.250
S <sub>3</sub>	-0.306	-0.264	-0.244	-0.314	-0.288
S <sub>5</sub>	-0.324	-0.312	-0.261	-0.262	-0.247
S <sub>7</sub>	-0.325	-0.305	-0.265	-0.264	-0.247
S <sub>9</sub>	-0.210	-0.138	-0.186	-0.188	-0.135
S <sub>11</sub>	-0.211	-0.137	-0.202	-0.168	-0.138
S <sub>13</sub>	-0.324	-0.305	-0.268	-0.217	-0.248
S <sub>15</sub>	-0.307	-0.282	-0.306	-0.314	-0.289
S <sub>17</sub>	-0.211	-0.203	-0.186	-0.188	-0.137
S <sub>19</sub>	-0.309	-0.279	-0.305	-0.308	-0.288
S <sub>21</sub>	-0.325	-0.309	-0.265	-0.265	-0.251
S <sub>23</sub>	-0.324	-0.308	-0.264	-0.262	-0.246

Tableau 11 : Récapitulatif des charges ponctuelles de Mulliken dans les différents modèles

Contrairement à la création d'une quelconque lacune en atome de soufre de type S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> ou S<sub>11</sub>, la substitution d'un atome de molybdène par un atome de cobalt induit une perturbation électronique à plus longue distance. En effet, la charge ponctuelle des atomes Mo<sub>9</sub>, Mo<sub>10</sub>,

Mo<sub>11</sub>, Mo<sub>12</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>19</sub>, S<sub>21</sub> et S<sub>23</sub> du modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>23</sub> éloignés de la perturbation est quasi constante par rapport à la valeur de cette charge atomique dans le modèle Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub> (Tableau 3, page 168) et indépendante de la nature de la lacune. La charge de ces mêmes atomes dans les modèles CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> est plus sensiblement modifiée par l'inclusion dans le modèle d'un atome de cobalt en substitution idéale d'un atome de molybdène. Si les principaux transferts de charge s'opèrent toujours au sein des premières sphères de coordination, la charge des atomes les plus éloignés de la perturbation varie en moyenne de 10% alors que cette variation n'était que de l'ordre de 2% lors de la création d'une lacune quelconque en atome de soufre (Tableau 3, page 168). Par conséquent, la substitution entre atomes de cobalt et de molybdène est le seul paramètre, observé jusqu'alors, susceptible de perturber l'ensemble des atomes de la structure à plus longue distance.

Par opposition aux précédents résultats concernant la création d'une lacune en atome de soufre où les principales variations électroniques étaient observées au niveau des atomes de molybdène voisins, la substitution d'un atome de molybdène par un atome de cobalt induit les plus grands transferts de charge au niveau des atomes de soufre proches de la perturbation. La variation maximale de la charge ponctuelle des atomes des premières sphères de coordination fluctue en fonction de la position de l'atome substitué, entre 11% et 19% pour les atomes de molybdène et entre 33% et 50% pour les atomes de soufre. La variation de la charge des atomes de soufre voisins de l'atome de cobalt est respectivement de 33%, 35% et 50% pour la substitution des atomes Mo<sub>5</sub>, Mo<sub>4</sub> et Mo<sub>1</sub>. A l'exception d'un pourcentage anormalement élevé pour la substitution de l'atome Mo<sub>1</sub> par un atome de cobalt, en raison du manque de convergence, la position de l'atome substitué ne semble pas avoir une grande incidence sur la variation de charge des atomes de soufre dans la première sphère de coordination du cobalt. La variation électronique importante, observée au cours des calculs effectués sur le modèle CoMo<sub>11</sub>S<sub>24</sub> obtenu par retrait de l'atome Mo<sub>1</sub> confirme que les résultats doivent être dans ce

cas interprétés avec précaution en raison du manque de convergence de la procédure itérative SCF.

Pour le modèle  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$ , des variations de charge comparables (36%) sont observées pour les atomes de soufre  $\text{S}_9$ ,  $\text{S}_{11}$  et  $\text{S}_{17}$  alors que des variations légèrement supérieures (24%) sont observées pour les charges des atomes de molybdène  $\text{Mo}_4$ ,  $\text{Mo}_7$ , et  $\text{Mo}_8$  localisés au centre de la plaquette. Par conséquent, le cœur de la plaquette  $\text{Co}_3\text{Mo}_9\text{S}_{24}$  est perturbé par les atomes de cobalt en bordure du feuillet. Les variations sont plus faibles (4%) pour les atomes de molybdène situés en périphérie du modèle mais néanmoins conséquentes (23%) pour les atomes de soufre des arêtes.

En conclusion, une lacune en atome de soufre induit les variations de charge les plus importantes au niveau des atomes de molybdène en bordure du feuillet alors que la substitution d'un ou plusieurs atomes de molybdène par un ou plusieurs atomes de cobalt induit les principaux transferts de charge au niveau des atomes de soufre, lesquels sont quasi indépendants de la position de l'atome substitué dans le modèle  $\text{CoMo}_{11}\text{S}_{24}$ .

## V) CONCLUSION

Suite à la modélisation au moyen de la DFT du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ , dont les caractéristiques structurales sont comparables à celle de  $\text{MoS}_2$  massique, des lacunes en atome de soufre ont été créées dans ce modèle. Les calculs ont démontré la plus grande stabilité des atomes de soufre appartenant au plan de base de chaque feuillet confirmant ainsi les résultats expérimentaux et l'effet très localisé d'une telle perturbation dans le feuillet de  $\text{MoS}_2$ . D'un point de vue électronique, les modifications des charges atomiques sont d'autant plus importantes que la lacune est proche de la bordure du feuillet et elles tendent essentiellement à accroître la réactivité des atomes de molybdène des arêtes en augmentant leur charge positive.

La relaxation structurale du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  où une double lacune en atomes de soufre symétriques a été imposée en bordure du feuillet  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  a mis en évidence une diminution de l'ouverture de la cavité ainsi créée, causée par une interaction de type métallique Mo-Mo d'autant plus forte que l'insaturation des atomes de molybdène en bordure du feuillet augmente. Dans l'impossibilité de représenter à l'aide de la DFT une plaquette de taille supérieure telle que le fragment  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{52}$ , cette double lacune en atomes de soufre modélise une cavité localisée au coin de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  représentative de  $\text{MoS}_2$  ; le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$  proposé reste néanmoins crédible compte tenu de la proportion non négligeable du nombre de cavités en coin d'une plaquette  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{52}$  par rapport au nombre de cavités pouvant exister au centre d'une arête. En outre, le modèle retenu nous a permis d'étudier l'adsorption du dihydrogène et du thiophène dans une telle cavité localisée au coin de la plaquette de  $\text{MoS}_2$ .

Les calculs utilisant la DFT ont révélé une stabilisation du thiophène adsorbé parallèlement à l'arête du feuillet à une distance d'approche de 2.4 Å alors que la molécule de thiophène perpendiculaire à l'arête du feuillet et pointant son atome de soufre vers la cavité n'est pas stabilisée. Ce mode d'adsorption préférentiel semblerait être une étape préliminaire

dans le chemin réactionnel du processus d'hydrodésulfuration du thiophène. Cette étape d'adsorption pourrait être différente pour le dibenzothiophène dont la taille supérieure accroît notablement l'encombrement stérique [72]. Ceci expliquerait la différence de réactivité de  $\text{MoS}_2$  vis-à-vis de la désulfuration de ces deux composés hétéroaromatiques. Si, au voisinage d'une double lacune en atomes de soufre, on ne met pas en évidence la dissociation de la molécule de thiophène, la relaxation du dihydrogène aux abords de la cavité a montré, par contre, une éventuelle dissociation hétérolytique de la molécule  $\text{H}_2$ . Cette dissociation sous forme d'hydrure nécessite cependant un apport d'énergie alors qu'une adsorption privilégiée du dihydrogène au voisinage d'un atome de molybdène insaturé, situé au coin de la plaquette, stabilise la molécule dans une configuration où la liaison H-H n'est pas rompue mais simplement affaiblie. Par conséquent, la molécule de dihydrogène, dissociée ou modifiée par adsorption, pourrait être une des entités actives dans le processus catalytique de désulfuration des molécules hétéroaromatiques éventuellement adsorbées sur les arêtes des feuillets du catalyseur à base de sulfure de molybdène.

Quant aux atomes de cobalt substitués aux atomes de molybdène de la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ , ils induisent d'importantes modifications de la charge des atomes de soufre du modèle. Ces transferts électroniques, dûs à la présence d'un atome de cobalt dans le modèle, sont observés à plus longue distance que les variations de charge engendrées par la création d'une lacune en atome de soufre. De ce fait, des calculs complémentaires concernant l'effet du cobalt sur la labilité des atomes de soufre seraient souhaitables. De même, la présence du cobalt dans la phase active est susceptible de modifier les interactions préalablement modélisées entre le catalyseur et les molécules de dihydrogène ou de thiophène.

## VI) BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuiver, *J. Catal.*, 1971, **23**(1), 228, 243
- [2] S.J. Tauster, T.A. Pecoraro and R.R.J. Chianelli, *J. Catal.*, 1980, **63**, 515
- [3] T.F. Hayden and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 1987, **103**, 366
- [4] R.J. Angelici, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**(4-5), 265
- [5] T.M. Brunier, M.G.B. Drew and P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**(21), 3225
- [6] T.S. Rufael, D.R. Huntley, D.R. Mullins and J. Gland, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13022
- [7] S. Harris, *Organometallics*, 1994, **13**, 2628
- [8] R. Chen, Q. Xin and C. Wang, *J. Mol. Catal.*, 1994, **89**, 345
- [9] A.E. Gainza, F. Ruetter and E.N. Rodriguez-Arias, *J. Mol. Catal.*, 1993, **85**, 345
- [10] S.W. Olivier, K.C. Pratt, T.D. Smith, J.R. Pilbrow and V. Christov, *J. Catal.*, 1988, **111**, 88
- [11] V.M. Kogan, A.A. Greish and G.V. Isagulyants, *Catal. Lett.*, 1990, **6**, 157
- [12] P.J. Mangnus, A. Bos and J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 1994, **146**, 437
- [13] L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, 1989, **120**, 108
- [14] S. Kasztelan, A. Wanbeke, L. Jalowiecki, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, 1990, **124**, 12
- [15] R. Pis Diez and A.H. Jubert, *J. Mol. Catal.*, 1992, **73**, 65
- [16] Y. Okamoto, A. Maezawa and T. Imanaka, *J. Catal.*, 1989, **120**, 29
- [17] L. Portela, P. Grange and B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, **75A**, 559
- [18] P.T. Vasudevan and F. Zhang, *Appl. Catal. A*, 1994, **112**, 161

- [19] P.C.H. Mitchell, D.A. Green, J. Grimblot, E. Payen and J. Tomkinson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**(4-5), 325
- [20] E.E. Donati, *Adv. Catal.*, 1956, **8**, 39
- [21] R.R. Chianelli and M. Daage, 'Advances in Hydrotreating Catalysts', Ed. M.L. Occeli and R.G. Anthony, 1989, 1
- [22] P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, **22**, 401
- [23] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, 1988, **109**, 320
- [24] P.C.H. Mitchell and C. Plant, 1995, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**(4-5), 293
- [25] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200
- [26] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou and H. Preuss, *Theoret. Chem. Acta*, 1978, **49**, 143
- [27] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098
- [28] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8822
- [29] G. Agostini, M.J. Ledoux, H. Hilaire and G. Maire, 'Preparation of catalysts IV', (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. poucelet, Ed.), Elsevier Amsterdam, 1987, 569
- [30] A. Müller, V. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Bögge and M. Lenke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1991, **605**, 175
- [31] M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell, S. Kasztelan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**(4), 697
- [32] J. Joffre, D.A. Lerner and P. Geneste, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 1984, **93**, 831
- [33] J. Joffre, P. Geneste and D.A. Lerner, *J. Catal.*, 1986, **97**, 543
- [34] M.C. Zonneville, R. Hoffmann and S. Harris, *Surf. Sci.*, 1988, **199**, 320
- [35] C. Rong and X. Qin, *J. Mol. Catal.*, 1991, **64**, 321
- [36] R. Pis Diez and A.H. Jubert, *J. Mol. Catal.*, 1993, **83**, 219

- [37] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard and J.R. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **7**, 58
- [38] F. Fréchar, thèse, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 'Etude quantique des propriétés électroniques et de chimisorption de RuS<sub>2</sub>, catalyseur modèle d'hydrotraitement', Lyon, 1995
- [39] P.E. Sinclair and C.R.A. Catlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**(2), 333
- [40] M. Karrona, H. Matralis, P. Grange and B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, **139**, 371
- [41] X. Chu and L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 1993, **140**, 287
- [42] N.M. Rodriguez and R.T.K. Baker, *J. Catal.*, 1993, **140**, 287
- [43] U. Roland, H. Winkler, H. Bauch and K.H. Steinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3921
- [44] A.M. Stumbo, P. Grange and B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **106**, 225
- [45] G.B. McGarvey and S. Kasztelan, *J. Catal.*, 1994, **148**(1), 149
- [46] A. Martinez, A.M. Köster and D.R. Salahub, *J. Phys. Chem A*, 1997, **101**, 1532
- [47] R. Didier, 'Chimie générale', 5<sup>ème</sup> éd., *Technique et Documentation (Lavoisier)*, Paris, 1986
- [48] A.J.H. Voorhoeve, *J. Catal.*, 1971, **23**, 236
- [49] A.J.H. Voorhoeve, *J. Catal.*, 1971, **23**, 243
- [50] A.L. Farragher and P. Cossee, 'Proceedings 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972', (J.W. Hightower, Ed.), North Holland, Amsterdam, 1973, 1301
- [51] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, **88**, 979
- [52] B. Delmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**, 203
- [53] B. Delmon, *Ind. Eng. Chem.*, 1980, **20**, 203
- [54] D. Pirotte, J.M. Zaballa, P. Grange and B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1981, **90**, 1239

- [55] M. Karroua, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 1989, **50**, L5
- [56] M. Karroua, A. Centeno, H.K. Matralis, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 1989, **51**, L21
- [57] M. Karroua, H.K. Matralis, P. Grange and B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, **139**, 371
- [58] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, **104**, 173
- [59] P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1980, **22**, 401
- [60] H. Tøpsoe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Mørup, *J. Catal.*, 1981, **68**, 433
- [61] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup and H. Tøpsoe, *J. Catal.*, 1981, **68**, 453
- [62] N.Y. Tøpsoe and H. Tøpsoe, *J. Catal.*, 1983, **84**, 386
- [63] H. Tøpsoe, B.S. Clausen, N.Y. Tøpsoe, and P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1990, **53**, 77
- [64] S.M.A.M. Bouwens, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer, S.P.A. Louwers and R. Prins, *Catal. Lett.*, 1990, **5**, 273
- [65] S.M.A.M. Bouwens, R. Prins, V.H.J. de Beer and D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 3711
- [66] W. Nieman, B.S. Clausen and H. Tøpsoe, *Catal. Lett.*, 1990, **4**, 355
- [67] S.M.A.M. Bouwens, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer and R. Prins, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 123
- [68] S.P.A. Louwers and R. Prins, *J. Catal.*, 1992, **133**, 94
- [69] S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. van Zon, M.P. van Dijk, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, 1994, **146**, 375
- [70] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 1984, **13**, 127
- [71] R.W.G. Wyckoff, *'Crystal Structures'*, 2nd ed., New York, Interscience Publ., 1963, vol. 2, 222

- [72] M. Daage and H.H. Murray, '*Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions*',  
206th National Meeting, American Chemical Society, Chicago, 1993

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

Dans le contexte socio-économique actuel, comprendre les processus de catalyse hétérogène mis en jeu dans les étapes complexes et diverses du raffinage devient essentiel. En particulier, la compréhension des mécanismes réactionnels d'HDS utilisant des catalyseurs à base de  $\text{MoS}_2$  est primordiale compte tenu des normes antipollution plus sévères vis-à-vis des rejets en effluents atmosphériques tels que les oxydes de soufre issus de la combustion des produits pétroliers (fioul, gazole) et de la purification indispensable des matières pétrolières et des résidus de distillation. Afin de faciliter la compréhension de ces processus réactionnels et d'élucider les nombreuses divergences dans l'interprétation des résultats issus des différentes méthodes d'analyse, l'outil informatique a été utilisé dans ce travail pour modéliser le catalyseur d'hydrodésulfuration. Les interactions entre les feuillets de  $\text{MoS}_2$  et les surfaces de support de type oxyde (alumine- $\gamma$  ou silice) ont été représentées par des calculs de mécanique moléculaire et la théorie de la fonctionnelle de la densité a permis de modéliser d'éventuelles liaisons covalentes entre la phase active et le support. Cette méthode quantique a également permis d'étudier la stabilité relative des défauts créés en bordure des cristallites  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  modélisant la phase active  $\text{MoS}_2$ , les modes d'adsorption ou de dissociation de molécules modèles telles que le thiophène ou le dihydrogène ainsi que le rôle du promoteur (Co) sur la structure du modèle de cristallite.

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes intéressés à la modélisation d'interactions supposées non-liantes entre des cristallites de  $\text{MoS}_2$  composées d'un à trois feuillets et différents plans de surface de l'alumine- $\gamma$  ou de la silice. Un champ de force a été développé afin de représenter ces interactions entre la phase active et le support par mécanique moléculaire. Il s'avère que les cristallites de  $\text{MoS}_2$  sont stabilisées par empilement de plusieurs feuillets parallèles et que, quelle que soit la nature du support (alumine- $\gamma$  ou silice), un monofeuillet déposé à plat sur la surface du support correspond à la configuration la plus stable. Toutefois, la différence d'énergie entre un empilement de feuillets orientés

perpendiculairement au support et la configuration parallèle de cette cristallite décroît avec le nombre de feuillets empilés. A l'inverse, la barrière d'énergie à franchir entre ces deux configurations, perpendiculaire et parallèle, les plus stables croît avec le nombre de feuillets dans la cristallite de MoS<sub>2</sub>. Par conséquent, un empilement de plaquettes parallèles déposé à plat sur le support correspond à la configuration la plus stable mais l'existence d'une configuration métastable où les feuillets sont orientés perpendiculairement au support ne peut pas pour autant être exclue. Les énergies d'interaction entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> déposée à plat et différentes surfaces de l'alumine- $\gamma$  ou de la silice, comparées à l'énergie d'interaction attractive entre deux feuillets contigus d'une cristallite, ont montré que les interactions non-liantes entre une plaquette de MoS<sub>2</sub> et un plan de l'alumine- $\gamma$  sont plus fortes que les interactions similaires entre la même plaquette de MoS<sub>2</sub> et n'importe quelle surface de la silice. En accord avec les données expérimentales, les calculs de mécanique moléculaire ont mis en évidence qu'un empilement de plusieurs feuillets parallèles est plus favorisé sur la silice que sur le plan (110) de l'alumine- $\gamma$  alors que la dispersion, sous forme de monofeuillets déposés à plat sur le plan (111) de l'alumine- $\gamma$  est plus probable.

Les calculs de mécanique moléculaire ont été appliqués, dans une deuxième partie, à l'étude des liaisons covalentes de type Mo-O-Al entre un feuillet de MoS<sub>2</sub> et le support. Cette étude indique que l'existence de telles liaisons covalentes induit de manière privilégiée une orientation du feuillet perpendiculaire à la surface du support. Mais il ressort de cette étude qu'il est difficile d'envisager l'existence de liaisons covalentes périodiques entre les feuillets de MoS<sub>2</sub> et la surface du support car l'incommensurabilité des deux structures génère d'importantes distorsions. Néanmoins, nous avons modéliser à l'aide de la DFT une plaquette Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, représentative de la structure massique de MoS<sub>2</sub>, pouvant être localement liée au support.. Celle-ci est stabilisée par des liaisons covalentes ponctuelles avec le support qui imposent alors une configuration presque perpendiculaire du feuillet de MoS<sub>2</sub> par rapport à la

surface de l'alumine- $\gamma$ . Au vu des résultats obtenus par les calculs de mécanique moléculaire et au moyen de la DFT, on peut affirmer que le rôle essentiel du support est de disperser la phase active. Il est néanmoins difficile, en l'absence de confirmation expérimentale, de préciser la nature des interactions à l'interface. Des interactions non-liantes conduisent à des cristallites de  $\text{MoS}_2$  orientées parallèlement à la surface du support et composées de feuillets dont l'empilement dépend de la nature de cette surface. Toutefois, si des liaisons covalentes existent entre les cristallites de  $\text{MoS}_2$  et le support, les feuillets sont alors orientés perpendiculairement à la surface du support. De plus, l'existence de ces liaisons covalentes n'aurait pas d'influence notable sur la réactivité en HDS du catalyseur si cette activité est corrélée à des sites de la phase active suffisamment éloignés de ces liaisons. Dans ce cas, le processus d'HDS demeurerait lié aux propriétés intrinsèques du sulfure de molybdène.

Enfin en troisième partie, la DFT a été utilisée pour étudier la réactivité de l'entité  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ . Ces calculs ont montré que la création de sites actifs, par élimination d'atome de soufre, s'avère plus facile en bordure du modèle, confirmant ainsi la plus grande stabilité des atomes de soufre appartenant au plan de base des feuillets. Le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ , comportant une double lacune en atomes de soufre, nous a permis également de représenter un site de coordination au coin de la plaquette et d'étudier l'adsorption ou la dissociation du dihydrogène ou du thiophène sur ce site. Il s'avère que la molécule de thiophène ne s'adsorbe pas par son atome de soufre, afin de combler la lacune, mais qu'une stabilisation de la molécule de thiophène est observée pour une adsorption parallèle à l'arête du feuillet. Ce mode d'adsorption préférentiel, qui consiste en une interaction des électrons  $\pi$  du noyau aromatique avec un site de la phase active  $\text{MoS}_2$ , pourrait être une étape préliminaire dans le chemin réactionnel d'hydrodésulfuration du thiophène. Par ailleurs, il a été montré qu'un apport d'énergie permettrait une dissociation hétérolytique de la molécule  $\text{H}_2$  sous forme d'hydrure alors qu'une adsorption privilégiée du dihydrogène stabilise la molécule dans une configuration

où la liaison H-H n'est pas rompue mais simplement affaiblie. Par conséquent, la molécule de dihydrogène dissociée ou modifiée par adsorption pourrait être une des entités actives dans le processus catalytique de désulfuration des molécules hétéroaromatiques éventuellement adsorbées sur les arêtes du catalyseur. Quant à l'inclusion dans le modèle d'un élément promoteur tel que le cobalt, elle représente le seul moyen susceptible d'engendrer des modifications électroniques à plus longue distance, phénomène qui peut être corrélé à l'augmentation des performances des catalyseurs à base de sulfure de molybdène promu.

La mécanique moléculaire a montré son efficacité à déduire l'orientation des cristallites de phase active à la surface du support de type oxyde ; orientation qui dépend du nombre de feuillets empilés et de la nature de l'interaction entre la phase active et son support. Au vu de ces résultats cohérents de la modélisation, les techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs d'hydrotraitement pourraient être remises en œuvre afin de valider les conclusions issues de cette méthode théorique.

Comme on a pu le présenter dans ce travail, le support n'a pas d'influence notable sur le second feuillet en interaction non-liante avec sa surface et les liaisons covalentes localisées n'induisent pas de perturbations électroniques susceptibles de modifier l'activité du sulfure de molybdène. Le choix d'un modèle plus élaboré du support permettra d'améliorer de façon sensible la généralité de ce dernier résultat. Cependant le fragment  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  d'ores et déjà bien adapté à la modélisation à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit un bon modèle de la phase active permettant de poursuivre les investigations relatives à l'adsorption des molécules présentes dans le milieu réactionnel telles que le thiophène ou le dihydrogène et d'étendre ces études aux molécules dont la désulfuration est plus complexe telles que les dibenzothiophènes alkylés. La substitution d'un atome de molybdène de la structure  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  par un atome de cobalt, peut entraîner une modification de la réactivité des cristallites de phase

active causé par des modifications de distribution de charge à plus longues distances. C'est pourquoi, l'ensemble des calculs précédents devraient être repris afin de mieux appréhender l'influence de l'élément promoteur sur la labilité des atomes de soufre en périphérie du modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  ainsi que les modes d'adsorption des molécules à désulfurer. Les calculs effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur de petites entités de phase active promue permettraient alors d'expliquer l'augmentation des performances des catalyseurs de sulfure de molybdène par ajout lors de leur synthèse de l'élément promoteur tel que le cobalt.

A l'avenir et compte tenu de l'évolution très rapide des capacités de calcul, le modèle  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$  aujourd'hui modélisable à l'aide de la DFT pourra être substitué par le fragment  $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$  dont la taille est comparable à celles des cristallites utilisées dans les études expérimentales. Par ailleurs, une approche quantique périodique (Fast Structure, Wien 97, Carr-Parinello, ADF-Band) permettrait la représentation d'un empilement de plusieurs feuillets de phase active et l'étude des différents modes d'adsorption des dibenzothiophènes alkylés. Confrontés aux résultats obtenus dans le présent travail concernant l'adsorption du thiophène sur la plaquette  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{22}$ , ces méthodes théoriques complémentaires seraient susceptibles d'expliquer les différences importantes de réactivité des catalyseurs observées expérimentalement vis à vis de l'hydrodésulfuration des dibenzothiophènes alkylés et celle du thiophène.

Et je suis convaincu que ces différentes méthodes de modélisation moléculaire conduiront dans un avenir proche à une meilleure compréhension des étapes du mécanisme d'hydrodésulfuration, permettant ainsi une amélioration de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs dans le domaine des hydrotraitements en vue de satisfaire les normes antipollution de plus en plus sévères

